N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

M. KERGREIS André

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

Energétique électrochimique de composés organiques solides réversibles en solution aqueuse

Soutenue le 16 OCT. 1973 devant la Commission d'Examen :

M. TREMILLON	:	Président
M. BUVET	:	Examinateur
M. GUILLOU	:	Examinateur
M. VALENTIN	:	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542716_0012

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

M. KERGREIS André

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

Energétique électrochimique de composés organiques solides réversibles en solution aqueuse

Soutenue le 1973 devant la Commission d'Examen :

M. TREMILLON	:	Président
M. BUVET	:	Examinateur
M. GUILLOU	:	Examinateur
M. VALENTIN	:	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux de l'Université de Paris Val de Marne sous la direction de Monsieur le Professeur GUILLOU.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur GUILLOU ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me donner pendant la réalisation de ce travail.

Que Monsieur le Professeur TREMILLON qui a bien voulu accepter de présider mon Jury de Thèse veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur BUVET et Monsieur le Professeur VALENTIN qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du Jury.

Que la Direction des Recherches et Moyens d'Essais et plus particulièrement Monsieur le Colonel DUFFET dont le soutien a permis la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de mes remerciements.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

I - GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES ET COMPOSES ORGANIQUES 8

I.1. Générateurs électrochimiques à électrolyte organique 8

I.2. Générateurs électrochimiques à électrodes organiques 9

I.2.1. Générateurs primaires à matière active organique 9

I.2.1.1. Composés organiques nitrés 12

I.2.1.2. Composés organiques N-Halogénés 14

I.2.1.3. Composés aromatiques hydroxylés et aminés 15

I.2.1.4. Composés quinoniques 15

I.2.1.5. Dérivés organiques iodés 17

I.2.1.6. Conclusion sur les générateurs primaires 18

I.2.2. Générateurs secondaires 19

II - RECHERCHE DE MATIERES ACTIVES ORGANIQUES POUR GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES SECONDAIRES 21

II.1. Quinones et diphénols correspondants 23

II.1.1. Benzoquinones 23

II.1.2. Naphtoquinones 24

II.1.3. Phénanthraquinones 24

II.1.4. Anthraquinones et benzo-anthraquinones 25

II.1.5. Composés quinoniques complexes 26

II.1.6. Polyquinones 26

II.2. Phénylènes diamines 28

II.3. Aminophénols 30

II.4. Composés azoïques 33

II.5. Classification des composés selon leurs possibilités énergétiques 33

II.5.1. Expression de l'énergie massique d'un élément de générateur 34

II.5.2. Grandeur énergétique caractéristique d'une électrode 35

III - SOLUBILITE ET INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES DES MATIERES ACTIVES D'ELECTRODE 38

III.1. Solubilité et stabilité des électrodes d'un générateur électrochimique secondaire 38

III.1.1. Générateurs à l'état de charge 39

III.1.2. Générateurs à l'état de décharge 39

III.1.3. Générateurs dans un état intermédiaire 40

III.1.4. Conservation d'un générateur électrochimique secondaire à matière active organique 40

III.2. Solubilité limite des matières actives compatibles avec leur mise en oeuvre comme électrode 41

III.3. Choix de la nature du milieu électrolytique 42

III.3.1. Caractère acide-base des matières actives 42

III.3.2. Solubilité et milieu acide 45

III.4. Influence de la substitution sur les caractéristiques énergétiques 45

III.4.1. Influence de la substitution sur la puissance massique 46

III.4.2. Application aux matières actives organiques sélectionnées 47

III.4.2.1. Matières actives anodiques 47

III.4.2.2. Matières actives cathodiques 51

IV - MECANISME DE TRANSPORT DANS LES ELECTRODES SOLIDES 54

IV.1. Structure des électrodes 54

IV.2. Matériaux organiques possédant un seul type de conductivité 57

IV.2.1. Matériaux organiques conducteurs ioniques 57

IV.2.2. Matériaux organiques à conductivité électronique intrinsèque 57

IV.2.2.1. Polyaniline, polypyrrole , polyacènes quinones radicalaires 59

IV.2.2.2. Matériaux à noyaux métallocycliques 59

IV.2.2.3. Polychélates 60

IV.3. Matériaux à conductivité mixte électronique-ionique 61

IV.4. Matériaux non conducteurs 61

IV.5. Choix définitif des composés organiques étudiés 62

V - ELECTRODES ET CELLULES DE MESURES DES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTRIQUES 64

V.1. Cellules et électrodes permettant la détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide 66

V.1.1. Cellules de mesures 66

V.1.2. Nature et forme des échantillons 66

V.1.3. Utilisation des cellules de mesures 68

V.1.3.1. Optimisation des structures d'électrode 68

V.1.3.2. Détermination des propriétés intrinsèques des matériaux 68

V.2. Cellules de mesures de conductivité des matériaux et des électrodes 71

V.2.1. Cellules pour la détermination de la conductivité électronique intrinsèque 72

V.2.2. Cellules de mesures de la conduction ionique 72

V.2.3. Cellules de mesures de la conduction totale 73

VI - MESURE DES CONDUCTIVITES DES MATERIAUX ORGANIQUES ET DES ELECTRODES 74

VI.1. Conductivité intrinsèque des matériaux 74

VI.2. Conductivité des électrodes 75

VI.2.1. Préparation des échantillons 75

VI.2.2. Mesure de la conductivité électronique des électrodes 76

VI.2.2.1. Influence de la pression de pastillage sur la conductivité des électrodes 76

VI.2.2.2. Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité des électrodes 77

VI.2.2.3. Influence de la température 78

VI.2.3. Mesure de la conductivité ionique 78

VII - ETUDE DE COMPOSES ORGANIQUES ELECTROACTIFS SOLIDES PAR LE TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL 80

VII.1. Etude électrochimique du conducteur seul 80

VII.1.1. Domaine d'électroactivité 80

VII.1.2. Courant résiduel, système de l'oxygène 81

VII.2. Etude électrochimique des composés électroactifs solides 83

VII.2.1. Allure générale des courbes 83

VII.2.1.1. Noir d'acétylène comme conducteur électronique 83

VII.2.1.2. Graphite comme conducteur électronique 83

VII.2.1.3. Interprétation des courbes 84

VII.3. Détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide 86

VII.3.1. Mesure de la capacité oxydo-réductrice 86

VII.3.2. Mesure des potentiels électrochimiques caractéristiques des systèmes électrochimiques à l'état solide 87

VII.3.3. Réversibilité et rapidité des systèmes 90

VIII - ETUDE EN REGIME INTENTIOSTATIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES SOLIDES 91

VIII.1. Choix du conducteur électronique 91

VIII.2. Etude électrochimique du conducteur seul 92

VIII.3. Détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide, à partir du tracé des courbes E = f(Q) 93

VIII.3.1. Potentiel normal de la matière active solide 93

VIII.3.2. Détermination de la capacité oxydo-réductrice 95

VIII.3.2.1. Capacité oxydo-réductrice massique d'électrodes. Influence du pourcentage de matière active dans l'électrode 98

VIII.3.2.2. Influence de paramètres physiques et physico-chimiques sur la capacité massique d'électrodes 99

VIII.3.2.3. Détermination des capacités oxydo-réductrices intrinsèques des composés organiques électroactifs. Application à l'analyse quantitative 100

VIII.4. Etude de l'irréversibilité des électrodes de générateur 102

VIII.4.1. Influence du pourcentage de matière active sur l'irréversibilité des électrodes 103

VIII.4.2. Influence de l'acidité du milieu électrolytique sur l'irréversibilité des électrodes 104

VIII.4.3. Electrodes de puissances optimisées 105

IX - ETUDE DES MATERIAUX ORGANIQUES SELECTIONNES 106

IX.1. Matériaux anodiques 106

IX.1.1. Diphénoquinones 106

IX.1.2. Benzoquinone-1,2 107

IX.1.3. Benzoquinone-1,4 107

IX.1.4. Polychélates 107

IX.1.4.1. Préparation des produits 108

IX.1.4.2. Etude électrochimique des polychélates 108

IX.2. Matériaux cathodiques 109

IX.2.1. Etude de l'anthraquinone-9,10 en régime potentiostatique 109

IX.2.2. Etude de l'anthraquinone-9,10 en régime intentiostatique 110

CONCLUSION 113

BIBLIOGRAPHIE 115

TABLEAUX 121

GRAPHIQUES 148

INTRODUCTION

Durant les vingt dernières années, le nombre des études électrochimiques portant sur des composés organiques a progressé rapidement. Les synthèses bibliographiques font état de plusieurs centaines de publications annuelles sur le sujet.

Deux orientations principales de recherche apparaissent :

- Un premier secteur d'activité est consacré à la détermination des caractéristiques chimiques et électrochimiques des solvants organiques purs ou mixtes. On a établi ainsi les échelles d'acidité, les domaines d'électroactivité, ...

- Le second domaine de recherche a pour objet l'étude des mécanismes d'oxydo-réduction des composés organiques. Les travaux entrepris permettent en particulier, de préciser les schémas réactionnels en fonction des conditions de milieu, de mettre en évidence l'existence de formes transitoires à durée de vie limitée (telles que les radicaux libres), de calculer le nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions globales et au cours des réactions intermédiaires. Ces recherches ont contribué fortement au développement de nouvelles techniques expérimentales, soit purement électrochimiques telle que la voltamétrie cyclique, soit à caractère beaucoup plus physique telles que la résonnance magnétique nucléaire (R.M.N) et la résonnance paramagnétique électronique (R.P.E).

Cette séparation des travaux consacrés aux études électrochimiques en deux groupes; milieux et composés organiques est purement formelle. En effet la détermination des propriétés oxydo-réductrices des matières organiques passe habituellement par une mise en solution dans le solvant constituant l'électrolyte dont il est nécessaire de connaître au préalable les propriétés électrochimiques. Ce solvant étant souvent d'origine organique du fait de solubilités limitées en milieu aqueux. En fait l'étude

.../...

des mécanismes oxydo-réducteurs d'un composé organique implique la connaissance des propriétés électrochimiques du solvant.

D'autres chercheurs se sont intéressés par ailleurs à l'étude du "dépôt" sur électrode solide de la forme oxydée ou de la forme réduite d'un couple oxydo-réducteur, la forme antagoniste étant soluble dans le milieu électrolytique. Ces études conduisent à des applications particulièrement intéressantes en électrochimie préparative où elles permettent d'obtenir sur électrodes solides des dépôts de produits en quantité généralement limitée mais particulièrement purs.

Nous envisageons en ce qui nous concerne l'étude de systèmes électrochimiques organiques pour lesquels formes oxydée et réduite sont insolubles dans le milieu électrolytique. Ce type d'étude électrochimique va différer notablement des études polarographiques habituelles en solution. Les électrodes devront être constituées du matériau solide à étudier; des données électriques telles que les conductivités ionique ou électronique interviendront de manière non négligeable sur les caractéristiques électrochimiques. De même, la diffusion des espèces devra être prise en considération non seulement dans la solution électrolytique mais également dans la phase solide constituant l'électrode.

A l'intérêt que présente sur le plan fondamental la détermination des propriétés électrochimiques des composés organiques solides en contact avec un milieu électrolytique où ils sont pratiquement insolubles, s'ajoutent des possibilités d'applications dans les domaines énergétiques, catalytiques et analytiques.

L'aspect énergétique est tout particulièrement intéressant, en effet les caractéristiques oxydo-réductrices de ces matériaux insolubles sont susceptibles d'être mises à profit dans la réalisation d'un type nouveau de générateur d'énergie électrique dans lequel les électrodes sont constituées de matière active organique alors que jusqu'à présent elles

.../...

sont exclusivement d'origine minérale.

De plus, les besoins de l'industrie en sources d'énergie autonome loin d'être satisfaits par les dispositifs actuels, constituent une incitation supplémentaire à l'investigation de ce domaine de recherche.

Ces considérations nous ont conduit à orienter notre travail vers l'étude électrochimique de composés organiques d'intérêt énergétique susceptibles d'entrer dans la constitution d'électrodes de générateurs secondaires.

Le premier chapître fera le point des données bibliographiques disponibles sur les recherches ayant eu pour objet la mise en oeuvre de composés organiques dans les générateurs primaires et secondaires.

Dans un second chapître, partant des résultats polarographiques concernant les composés organiques solubles en milieu aqueux, nous allons répertorier les fonctions de la chimie organique qui sont dans ces conditions électrochimiquement réversibles. Le choix des matériaux qui dotés de ces fonctions présentent le plus d'intérêt a été ensuite opéré en prenant en compte les données énergétiques caractérisées par le potentiel normal de système et la capacité oxydo-réductrice du composé.

L'influence de la solubilité des matières actives à l'état chargé ou déchargé sur la stabilité du générateur est étudié au chapître III. Il apparaît que le stockage ainsi que la réalisation de cycles de charge et de décharge ne sont envisageables que si le matériau électroactif est insoluble dans le milieu électrolytique tant sous sa forme réduite que sous sa forme oxydée. Limitant notre étude au milieu aqueux et aux conditions de pH les plus favorables c'est-à-dire le milieu acide, nous avons poursuivi la sélection des matériaux en prenant comme critère complémentaire l'insolubilité.

.../...

Le chapître IV est consacré à l'analyse des mécanismes de transport qui permettent d'assurer dans l'électrode solide l'apport au niveau des sites réactionnels des espèces chargées intervenant dans la réaction électrochimique. Tous les composés organiques retenus donnent lieu à des réactions électrochimiques couplées mettant en jeu des électrons et des protons. Le déroulement des processus de charge ou de décharge nécessiteront donc dans l'électrode une conductivité mixte ionique-électronique. La conductivité ionique est due au déplacement des espèces chargées dans la structure poreuse des électrodes, on peut envisager d'assurer cet apport en incorporant dans l'électrode de la résine échangeuse d'ions. Le transport des électrons pourrait être assuré par la conductivité électronique du matériau organique lui-même, cependant dans la plupart des cas l'adjonction d'un conducteur électronique tel que le graphite ou le noir d'acétylène s'avère indispensable.

Dans le chapître V, les cellules et les électrodes permettant de déterminer les caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide par transposition des méthodes polarographiques et coulométriques utilisées en solution sont tout d'abord proposées, puis les modes opératoires devant conduire à la détermination des conductivités ioniques et électroniques des matériaux et des électrodes sont décrits. La validité des deux méthodes proposées pour l'étude électrochimique des composés sera étudiée aux chapîtres VII et VIII. La première consiste à tracer en continu les courbes intensité-potentiel du matériau organique inclus dans une électrode constituée de noir d'acétylène ou de graphite. La seconde méthode mise en oeuvre est la coulométrie directe à intensité constante où l'on relève en fonction du temps les variations du potentiel pris par l'électrode de travail traversée par un courant donné.

La mesure des propriétés semi-conductrices intrinsèques des composés organiques retenus fera l'objet de la première partie du chapître VI, la seconde étant consacrée à l'étude des conduc-

.../...

tivités ioniques et électroniques des électrodes elles-mêmes. L'influence de différents paramètres tels que le pourcentage de conducteur électronique, la pression de pastillage et la température sur la détermination de ces grandeurs sera étudiée.

La suite du travail aura trait à l'étude électrochimique proprement dite des matériaux, l'objectif étant la détermination à l'état solide du potentiel normal, de la capacité oxydo-réductrice du composé ainsi que la caractérisation de la réversibilité du système électrochimique et des électrodes. Bien que l'état solide puisse profondément modifier certaines propriétés, notre étude pourra cependant être guidée par les résultats obtenus en solution sur les mêmes composés.

Des essais préliminaires nous ayant montré l'intérêt tout particulier du chloranil et de l'anthraquinone, le chapître VII sera consacré à une étude approfondie, utilisant ces composés en tant que support, des possibilités offertes par le tracé des courbes intensité-potentiel quant à la détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide. Après avoir travaillé sur l'électrode constituée du conducteur électronique seul, on a étudié pour des échantillons contenant des quantités variables de matériau organique, l'influence de la vitesse de balayage du potentiel, de la température, de l'acidité du milieu sur le tracé des courbes $i = f(E)$. Nous montrerons que l'interprétation des courbes permet de nous déterminer en ce qui concerne la valeur du potentiel normal du système, de préciser sa réversibilité et d'atteindre la capacité oxydo-réductrice.

Sur le plan analytique on a pu par ailleurs dégager une méthode permettant de mesurer des traces de matière active dans un échantillon conducteur et effectuer l'analyse qualitative d'un

.../...

mélange d'espèces dont les potentiels peuvent être voisins.

De manière similaire, le chapître VIII a été consacré à l'étude des électrodes en régime intentiostatique pour des intensités de conversion et des pourcentages de matière active variables et à différentes températures. Les résultats font apparaître que ce mode opératoire permet de déterminer le potentiel normal et la capacité oxydo-réductrice des composés ainsi que de caractériser la réversibilité des systèmes. Par ailleurs, il a été possible d'utiliser la méthode intentiostatique pour mesurer les propriétés des électrodes de travail dans des conditions expérimentales similaires aux conditions réelles de fonctionnement. Cette étude a conduit à proposer une structure d'électrode optimisée.

Dans la suite de ce travail, nous présenterons au chapître IX les caractéristiques électrochimiques des matériaux organiques obtenus en utilisant les techniques de mesures définies à l'aide du chloranil et de l'anthraquinone. On envisage ainsi successivement les dérivés ortho et parabenzoquinoniques, les diphénoquinones, les anthraquinones et enfin les polychélates.

Les résultats présentés permettent d'envisager la réalisation d'un générateur électrochimique où les matières actives anodique et cathodique sont d'origine organique. Le convertisseur réversible le plus énergétique que l'on a pu obtenir est constitué d'une cathode de chloranil et d'une anode d'anthraquinone.

Le présent travail ayant été réalisé dans le cadre d'une action concertée D.R.M.E où collaboraient des laboratoires industriels et universitaires, la Compagnie Industrielle des Piles Electriques (C.I.P.E.L) a testé le générateur décrit précédemment. Nous donnerons avec l'accord de cette Société quelques uns des résultats caractéristiques obtenus sur ce nouveau type de générateur secondaire.

.../...

En conclusion, ce travail nous aura conduit à développer une méthodologie qui, une fois choisi le solvant, permet de sélectionner puis d'étudier les composés électroactifs susceptibles de constituer les électrodes d'un générateur électrochimique secondaire à matière active organique.

Son application en milieu aqueux aura permis outre la détermination des propriétés électriques et électrochimiques de composés organiques à l'état solide de proposer un nouveau convertisseur électrochimique utilisant comme matières actives en milieu acide, la tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone et l'anthraquinone-9,10.

Par ailleurs, sur le plan des techniques électrochimiques, nous avons été amenés à proposer et à mettre au point des méthodes d'étude de composés organiques solides qu'il sera possible d'appliquer de manière plus générale à l'étude de tout composé solide électroactif.

CHAPITRE I

GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES ET COMPOSES ORGANIQUES

On a cherché à mettre en oeuvre des composés d'origine organique pour réaliser les éléments principaux d'un générateur électrochimique, c'est-à-dire, l'électrolyte et les électrodes.

I.1. Générateurs électrochimiques à électrolyte organique

L'eau solvant le plus généralement utilisé dans les cellules galvaniques conventionnelles a un domaine d'électroactivité limité qui ne permet pas de travailler sur les éléments oxydo-réducteurs les plus énergétiques tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Pour accroître le domaine d'électroactivité, on s'est proposé de changer la nature du solvant. Trois milieux sont à priori envisageables : les sels fondus, les électrolytes solides à conduction ionique, et les solvants organiques. Les propriétés de ces derniers ont été tout particulièrement explorées depuis une vingtaine d'années /I/ .
Outre la détermination des domaines d'électroactivité, l'étude de propriétés oxydo-réductrices de solutés, les caractéristiques énergétiques dans ces solvants de composés solides, susceptibles de constituer la matière active de générateurs électrochimiques ont été établies ; les générateurs issus de ces recherches étant qualifiés d'"exotiques".

Nous nous contenterons dans le cadre du présent travail de citer les solvants organiques les plus couramment utilisés à savoir : le carbonate de propylène, l'isopropylamine, le tétrahydrofuranne, le diméthylformamide et la γ butyrolactone, et de présenter succinctement quelques cellules remarquables.

A cet effet, il a été noté sur le tableau I les éléments constitutifs, ainsi que les caractéristiques de quelques prototypes

.../...

de générateurs "exotiques" fonctionnant soit comme générateur primaire, soit comme générateur secondaire /2/. A titre indicatif, nous avons fait figurer les données énergétiques théoriques propres à quelques générateurs conventionnels /3/.

Les énergies massiques théoriques de ces types de convertisseur apparaissent comme extrêmement prometteuses, cependant, la solubilité prohibitive de certaines matières actives ainsi que la difficulté d'obtenir des densités de courant élevées, limitent encore les possibilités de ce type de générateurs.

1.2. Générateurs électrochimiques à électrodes organiques

Dans les générateurs conventionnels, la matière active est minérale. Il a semblé logique dans la recherche de constituants d'électrodes de ne pas se limiter aux composés minéraux mais de tenter de tirer parti des différents types de matériaux existants et en particulier d'envisager les possibilités des composés d'origine organique.

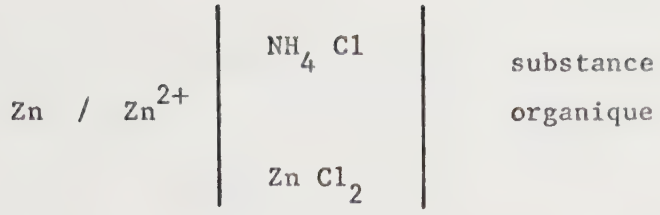
L'utilisation de ces produits peut être proposée dans chacun des deux types de convertisseurs classiques :

- les générateurs primaires ou piles, caractérisés par l'absence de possibilité de recharge du système électrochimique,
- les générateurs secondaires appelés plus communément accumulateurs et qui sont susceptibles de subir des cycles de charge et de décharge.

I.2.1. Générateurs primaires à matière active organique

Suite aux premiers travaux de W.C. BAUER en 1915 /4/ sur les dérivés nitrés du benzène et du naphtalène, W.C. ARSEN /5/ proposait en 1942 de remplacer le bioxyde de manganèse "dépolarisant" habituel des piles par une substance d'origine organique ; l'élément étant représenté par la chaîne galvanique suivante :

.../...



Le compartiment cathodique est composé d'un mélange compacté comprenant :

- une substance organique réductible,
- un acide faible peu soluble,
- une variété de carbone bon conducteur et de surface spécifique élevée.

Les substances organiques proposées pour constituer l'électrode sont soient :

- des N-chloramides ou des N-chlorimides tels que le p. toluène sulfonyldichloramide, le N-chlorobenzamide, le N-chlorophtalimide, le N-chlorosuccinimide,
- des dérivés nitro ou nitroso comme le dinitrotoluène, le dinitro-2,4 phénol, la p. nitrosodiméthylaniline,
- des quinones et en particulier, la benzoquinone.

L'acide du compartiment cathodique a pour objet d'après W.C. ARSEN de maintenir une acidité adéquate autour de la cathode, de neutraliser les formes basiques sitôt leur apparition en retardant ainsi la formation des sels basiques. Pour jouer ce rôle de tampon de pH, il est proposé d'utiliser soit des acides organiques faibles peu solubles tels que l'acide borique, l'acide benzoïque où l'acide phtalique, soit des sels amphotères.

.../...

Les caractéristiques énergétiques d'une pile où l'anode est en zinc et la cathode constituée du mélange :

p. toluène sulfonyldichloramide	500 g
acide borique	500 g
noir de carbone	55 g
graphite	I.045 g
solution de NaCl à 5 %	800 g

sont décrites sommairement.

Comparées à celles de cellules conventionnelles au bioxyde de manganèse et au zinc, fonctionnant dans les mêmes conditions, il apparaît que les performances obtenues par le nouveau dispositif sont supérieures à celles données par les éléments commerciaux :

- la tension de départ est de I,60 V au lieu de I,40 V,
- la durée de vie de l'élément, mesurée pour une tension de fin de charge de 0,75 V, est d'environ 30 % supérieure à celle des éléments commerciaux.

En dépit de ces premiers résultats, qui bien que partiels semblaient extrêmement encourageants, il fallut attendre près de vingt ans pour que de nouvelles publications traitent de la mise en oeuvre de composés organiques comme matière active dans les générateurs primaires. Ce n'est en effet qu'entre I957 et I963 que R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE ont publié une série d'articles où était étudiée l'utilisation de nombreux composés organiques comme matière active d'électrode. Les résultats de ces travaux sont présentés ci-dessous en classant les composés selon la nature des groupements fonctionnels organiques électroactifs.

.../...

I.2.1.1. Les composés organiques nitrés

Les composés organiques nitrés se subdivisent en dérivés aromatiques et hétérocycliques nitrés et en nitroalcanes.

Pour les dérivés aromatiques nitrés /6/ , les travaux ont porté sur le nitrobenzène et ses produits de réduction : azoxybenzène, azobenzène, phénylhydroxylamine, aniline. Il ressort des résultats publiés que parmi ces composés, le nitrobenzène a les meilleures possibilités énergétiques. L'introduction dans cette molécule de substituants électrophiles tels que les groupements $-NO_2$, $-CN$, $-CONH_2$ en position para accroîssent le potentiel électrochimique du composé de 50 à 200 mV, alors que les substituants nucléophiles $-NH_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-CH_3$ et $-ONa$ ont un effet inverse et abaissent ce même potentiel de 100 à 200 mV. Le nitrobenzène peut donc constituer le pôle positif d'un générateur primaire, les propriétés énergétiques seront améliorées par la présence dans la molécule de substituants électrophiles.

Par ailleurs, l'addition à la molécule de nitrobenzène d'un second groupement nitro à la fois électroactif et électrophile accroîtra les possibilités énergétiques du composé en agissant d'une part sur le potentiel comme nous venons de le voir, et d'autre part sur la capacité du fait de l'existence du deuxième groupement électroactif. En dépit de perspectives énergétiques très favorables, l'addition d'un troisième groupement nitro au cycle benzènique pour aboutir au dérivé trinitré pose des difficultés d'utilisation du fait de la manipulation délicate de ce type de composé.

R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE mettent de plus en évidence à partir de l'étude de l'influence de la position de substitution sur le potentiel électrochimique que l'isomère méta est le plus énergétique. Les capacités théoriques de quelques dérivés du nitrobenzène sont calculées par les auteurs en considérant que le dérivé aminé constitue le stade final de la réduction. Les résultats sont consignés dans le tableau II où figurent à titre de comparaison les capacités du bioxyde de manganèse et de l'oxyde mercurique, matériaux cathodiques classiques des générateurs primaires.

La figure 1 où sont reproduites les courbes de réduction obtenues pour des électrodes de 500 mg de matière active visualisent de manière plus concrète ces données bibliographiques et permettent de comparer les possibilités des éléments minéraux conventionnels à celles du méta dinitrobenzène et du para dinitrobenzène.

On constate que les capacités sont de 5 à 9 fois celles des matériaux conventionnels, et que les rendements énergétiques atteignent 80 %. Il faut préciser que les capacités mesurées se réfèrent à l'unité de masse de matière active et non à l'unité de masse d'électrode dont le composé électroactif ne constitue que l'un des éléments. Dans les modes opératoires décrits par les auteurs, le pourcentage de matière active dans l'électrode varie de I5 à 90 %. Il apparaît cependant que même en prenant en compte cette nouvelle donnée, les performances des prototypes réalisés demeurent supérieures à celles des dispositifs classiques. Ajoutons que la plupart des cellules expérimentales réalisées par les auteurs sont des piles du type dit "sèche", où la solution électrolytique est gélifiée.

L'étude de cette série de composés a été reprise en I970 par M.A. GUTJAHR et K.O. BECCU / 7 / .

Des études similaires /8 / ont été effectuées sur les dérivés nitrés hétérocycliques. Les hétérocycles considérés sont la pyridine, la quinoléine, le furanne, le thiophène, l'indazole, le benzimidazole, ou le benzotriazole. Les capacités expérimentales et théoriques sont données dans le tableau III, la réduction étant considérée comme terminée lorsque le potentiel atteint - 0,40 V/E.N.H.

Les cellules expérimentales étudiées correspondent aux chaînes galvaniques suivantes :

Mg / $MgBr_2$ / dinitro-2,5 furanne
Mg / $MgBr_2$ / nitro-2 pyridine
Mg / $MgBr_2$ / dinitro-3,5 pyridine

.../...

Les résultats obtenus sur ces matériaux hétérocycliques sont comparables à ceux donnés par les dérivés nitrés du benzène. Leur intérêt demeure cependant limité du fait que leur synthèse est plus difficile que celle des composés benzèniques correspondants.

Poursuivant leur investigation des composés organiques nitrés, R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE /9/ ont par ailleurs déterminé quelques données caractéristiques des nitroalcanes : nitroéthane, nitro-I propane, nitro-I butane, dinitro-2,2 propane, ...

Ces produits liquides à la température ordinaire ont en outre, l'inconvénient d'être souvent instables. De plus, bien que leur potentiel électrochimique soit légèrement supérieur à celui des dérivés nitrés aromatiques tel que le dinitrobenzène, leur rendement énergétique est faible, de l'ordre de 30 %, ce qui diminue notablement leur intérêt.

I.2.1.2. Les composés organiques N-halogénés

Suite aux travaux de W.C. ARSEN et du fait des difficultés d'utilisation des halogènes comme matériaux d'électrode à cause de leur caractère corrosif, C.K. MOREHOUSE et R. GLICKSMAN ont songé à les remplacer par des composés organiques N-halogénés /10/. De très nombreux composés ont été étudiés que l'on peut classer en :

- acides amidés du type RCONHX. Exemples le N-bromobenzamide, le N.N'-dibromotérephthalamide, le N.N'-dibromoadipamide,...
- acides amidés du type RSO_2NHX tel que le N.N'-dichloro p. toluènesulfonamide (dichloramine T),
- imides du type $(RCO)_2NHX$.Diacyl dérivés de l'ammoniac comme le N-bromosuccinimide,
- amides de l'acide carbonique,
- amidines de l'acide carbonique (dérivés de la guanidine) telles que la trichloromélanine, l'hexachloromélanine.

Sur la figure 2 sont portées les courbes de réduction publiées par C.K. MOREHOUSE et R. GLICKSMAN relatives au bioxyde de manganèse,

.../...

à l'oxyde d'argent et à l'hexachloromélanine. Cependant, en dépit de caractéristiques électrochimiques extrêmement favorables, l'utilisation de ces composés organiques est rendue délicate du fait de l'existence de la réaction d'hydrolyse :

$$RNHX + H_2O \longrightarrow RNH_2 + HOX$$

I.2.1.3. Composés aromatiques hydroxylés et aminés

Les composés aromatiques hydroxylés et aminés ainsi que les aminophénols en milieu NaOH (1,44 M) constituent une autre famille de produits explorée par R. GLICKSMAN /11/

Dans le tableau IV sont présentées les capacités théoriques et expérimentales de ces matériaux. Il apparaît qu'elles sont moindres que celles des matières actives anodiques conventionnelles, zinc et magnésium ; ces composés hydroxylés et aminés ne présentent qu'un intérêt limité pour la constitution d'électrodes de générateurs primaires en milieu basique.

I.2.1.4. Composés quinoniques

Si les dérivés hydroxylés aromatiques que nous venons de voir ne sont qu'oxydables et ne peuvent donc prétendre qu'à être utilisés comme matière active anodique, par contre, leurs formes conjuguées quinoniques réductibles sont elles susceptibles de constituer la cathode d'un générateur primaire. Les auteurs précédemment cités /12/ ont étudié en milieu $MgBr_2$, 6 H_2O (250 g/l) les capacités de différentes quinones (tableau V).

Dans les conditions opératoires où ont été effectuées les mesures, les composés quinoniques ont des capacités expérimentales trop faibles. Seule, la paraquinone dioxime fait exception. La réduction

.../...

Des comparaisons effectuées entre la diamino-2,5 pyridine et la para phénylènediamine ainsi qu'entre l'acide barbiturique et le chloroglucinol conduisent à des conclusions analogues à celles relevées pour les dérivés nitrés.

I.2.1.5. Dérivés organiques iodés

R. GLICKSMAN a enfin exploré les dérivés iodoso et iodoxy qui se caractérisent par l'existence d'une liaison chimique entre un atome de carbone et l'iode /14/. Les composés similaires faisant intervenir les autres halogènes sont instables ou n'existent pas.

La réduction des composés iodoso et iodoxy s'effectue selon les mécanismes suivants :

$$R\,I\,O + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow R\,I + 2OH^-$$

$$R\,I\,O_2 + 2H_2O + 4\,e^- \longrightarrow R\,I + 4OH^-$$

Les capacités expérimentales de quelques composés sont données dans le tableau VI. Elles ne confèrent malheureusement pas à ce type de produits un intérêt remarquable, d'autant plus qu'ils sont insuffisamment stables en présence de l'électrolyte.

Quelques piles ont été réalisées faisant intervenir les chaînes électrochimiques :

Mg / $Mg\,Br_2$ / iodoxybenzène

Mg / $Mg\,Br_2$ / iodosobenzène

Le prototype à compartiment cathodique constitué d'iodoxybenzène est le plus performant avec une tension de départ de 1,80 V ; cependant, sous forte densité de courant, la tension chute brutalement et la capacité est considérablement réduite.

.../...

I.2.1.6. Conclusion sur les générateurs primaires

Les travaux de R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE, nombreux et variés, ont permis d'explorer un domaine très important de la chimie organique. Ils appellent cependant quelques remarques.

La technique opératoire intentiostatique mise en oeuvre pour déterminer les caractéristiques électrochimiques des matériaux consiste à suivre les variations de potentiel au cours du temps d'une électrode constituée d'un mélange de matière active et de graphite lorsqu'elle est traversée par un courant d'intensité constante. Cette méthode n'a pas permis de mesurer avec précision les potentiels électrochimiques des systèmes, il est seulement possible d'en déterminer l'ordre de grandeur.

D'autre part, en dépit de résultats très prometteurs obtenus tant pour l'électrode positive où de nombreux composés sont susceptibles de libérer des énergies nettement supérieures à celles du bioxyde de manganèse que pour l'électrode négative où des performances analogues à celles du zinc et du magnésium ont été décrites, on s'étonne qu'aucune réalisation industrielle de "pile" à matière active purement organique n'ait été à ce jour effectuée. La réponse à cette question se trouve vraisemblablement dans la nature même des espèces et leur condition de mise en oeuvre. En effet, la plupart des composés organiques étudiés sont liquides à la température ambiante ou très solubles dans le milieu électrolytique. Ils ne peuvent dans ces conditions convenir comme matière active d'électrode dans les générateurs primaires classiques compte tenu des difficultés qu'il y aurait à conserver ces générateurs chargés. En effet, la diffusion dans l'électrolyte des matières actives liquides ou solubles entraîne une décharge spontanée du générateur. On peut cependant envisager leur utilisation dans des générateurs primaires d'un type particulier que l'on qualifie d'amorçables. De tels éléments sont "amorcés" ou "activés" au moment de leur utilisation par adjonction de la solution électrolytique. En dehors de tout amorçage, il est possible de les conser-

.../...

ver chargés. Ils ont une durée de vie limitée une fois "activés", qu'ils soient mis en service ou non. Il est bien évident que dans ces conditions, l'intérêt des composés organiques comme matière active de générateurs primaires se trouve fortement hypothéqué. On ne peut cependant considérer comme terminée l'investigation car en changeant les conditions du milieu électrolytique, et en particulier en travaillant en milieu acide, il doit être possible de diminuer de manière considérable la solubilité des matériaux.

I.2.2. Générateurs secondaires

Si, comme nous venons de le voir, le seul critère qui préside au choix des matières actives de générateurs primaires est l'existence d'un composé électroactif solide suffisamment énergétique, il en va différemment pour les générateurs secondaires.

En effet, pour les convertisseurs secondaires, il est impératif qu'outre l'insolubilité de la matière active, le système électrochimique du groupement électroactif soit réversible afin de pouvoir effectuer les cycles de charge et de décharge. Ces conditions limitent de manière considérable les matériaux pouvant prétendre à être mis en oeuvre dans les générateurs secondaires.

F. CRISTOFINI, R. DESURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L.T. YU et R. BUVET /15/ ont étudié la polyaniline, produit d'oxydation de l'aniline et ont déterminé les caractéristiques électriques et électrochimiques de ce composé en milieu acide sulfurique. Ce matériau a la propriété très spécifique d'avoir une bonne conductivité électronique (quelques Ω par cm), de telle sorte que l'adjonction de conducteur électronique pour la réalisation de l'électrode n'est pas indispensable. Sur la figure 3 , nous avons porté les courbes caractéristiques de décharge de ce matériau obtenues par les auteurs pour différentes valeurs de l'intensité. Les capacités mesurées sont de l'ordre de 300 à 400 cb/g et varient sensiblement avec l'intensité, on note toutefois l'absence d'horizontabilité des paliers de décharge.

.../...

Parallèlement à nos propres travaux, U. ALT, H. BINDER, A. KOHLING et C. SANDSTEDE /16 / ont étudié les benzoquinones substituées en milieu aqueux d'une part, (acide sulfurique et chlorure d'ammonium) et en milieu organique d'autre part (acétonitrile). Les performances obtenues sont particulièrement intéressantes et recoupent les résultats que nous avons obtenus.

En fait, les recherches effectuées dans le domaine des générateurs secondaires sont relativement limitées, et il apparaît que les possibilités de la chimie organique n'ont pas été explorées de manière systématique pour ce type de convertisseur, c'est ce que nous allons tenter de faire dans la suite de ce travail.

.../...

CHAPITRE II

RECHERCHE DE MATIERES ACTIVES ORGANIQUES POUR GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES SECONDAIRES

La recherche systématique de matière active organique réversible peut à priori être envisagée, soit à partir des caractéristiques des indicateurs colorés d'oxydo-réduction, qui sont pour la plupart d'origine organique, soit à partir des données polarographiques disponibles sur les composés organiques. Nous avons choisi ce second mode d'approche compte tenu de l'importance des recherches consacrées à ce sujet et des renseignements qu'elles apportent, tant sur les valeurs de potentiel oxydo-réducteur, que sur la réversibilité des systèmes.

En principe, dans un solvant donné on peut étudier directement par polarographie toute substance organique électrochimiquement réductible ou oxydable dans le domaine des potentiels explorables sur éléctrode à goutte de mercure ou sur toute autre microélectrode. L'accessibilité à ces données extrêmement nombreuses et variées est facilitée par l'existence de synthèses bibliographiques qui font périodiquement le point sur les études électrochimiques consacrées aux composés organiques /17/ à /29/.

Un très grand nombre d'espèces organiques sont électroactives. Cependant, la plupart d'entre elles : aldéhydes, cétones, acides et leur dérivés, composés organiques halogènés, composés nitrés et nitrosés, amines, hydrocarbures non saturés, peroxydes et hydroperoxydes, composés sulfurés, composés hétérocycliques oxygénés et sulfurés, ... donnent lieu à des systèmes électrochimiques irréversibles ce qui limite leur possibilité d'utilisation aux seuls générateurs primaires.

.../...

Les fonctions organiques qui sont répertoriées dans la bibliographie comme donnant lieu à des systèmes électrochimiques réversibles sont peu nombreuses. Elles concernent :

- les quinones et les diphénols correspondants,
- les phénylènes diamines,
- les aminophénols,
- les composés azoïques.

La présentation des propriétés électrochimiques des familles de matériaux énoncés ci-dessus fera abstraction dans un premier temps des possibilités de substitution qu'offrent les cycles aromatiques ou quinoniques. On s'attachera à donner les propriétés oxydo-réductrices du composé de base non substitué, une étude ultérieure précisera l'influence de la nature et de la position des substituants sur les propriétés énergétiques des composés.

Nous avons par ailleurs limité l'étude bibliographique aux molécules organiques simples à caractère non biologique quoique l'étude des propriétés oxydo-réductrices de celles-ci débouchent sur une voie de recherche d'un intérêt certain, leurs possibilités d'applications comme matière active dans les générateurs électrochimiques sont limitées compte tenu de leur masse moléculaire généralement élevée.

Nous préciserons à l'aide des données bibliographiques disponibles, outre la réversibilité du système, la valeur des potentiels normaux et les capacités oxydo-réductrices massiques théoriques. Toutes les données présentées provenant d'études électrochimiques effectuées en solution, il sera nécessaire pour utiliser les composés répertoriés en tant que matière active d'électrode dans les générateurs secondaires de les insolubiliser, soit en modifiant la nature du solvant ou l'acidité du milieu donné en référence, soit en substituant des groupements sur la molécule. Les propriétés électrochimiques pourront alors être modifiées, mais il apparaîtra que les composés conserveront cependant en partie ou en totalité leurs caractéristiques de base déterminées en solution.

.../...

II.1. Quinones et diphénols correspondants

Les caractéristiques électrochimiques en milieu aqueux de ces composés que l'on peut classer selon le nombre et la position des cycles dans la molécule en :

- benzoquinones,
- naphtoquinones,
- phénanthraquinones,
- anthraquinones et benzo-anthraquinones,
- composés quinoniques complexes,
- polyquinones,

seront tout d'abord rappelées pour permettre de situer les uns par rapport aux autres selon des critères énergétiques les différents matériaux.

Le tableau VII présente à cet effet les données électrochimiques : potentiel normal en milieu aqueux par rapport à l'électrode normale à hydrogène et capacité théorique en coulomb par gramme et ampère heure par kilogramme, des composés quinoniques appartenant à ces différentes familles /30/ /31/ /32/ /33/. Les potentiels normaux ont des valeurs comprises entre + 0,154 V et + 0,954 V. Les capacités théoriques des monomères non substitués variant elles entre 626 et 1.787 coulombs par gramme.

II.1.1. Benzoquinones

Les benzoquinones sont connues depuis longtemps pour leurs caractéristiques oxydo-réductrices et continuent d'être mises en oeuvre pour tester de nouvelles techniques électrochimiques, étudier des solvants, caractériser des électrodes et vérifier les calculs polarographiques.

Les résultats obtenus par R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE /12/ en milieu aqueux basique sur ces matériaux ont été discutés au chapitre précédent. Du fait de leur solubilité, ils ne peuvent cependant être retenus tels quels dans ce milieu comme matière active d'électrode d'un

.../...

générateur secondaire.

Le tableau VII (a) précise les capacités théoriques des trois isomères benzoquinoniques ainsi que leur potentiel normal par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

P.J. ELVING et A.F. KRIVIS /34 / ont étudié ces systèmes quinoniques par voltamétrie cyclique, il semble qu'en ce qui concerne la métabenzoquinone, isomère le plus énergétique, on puisse mettre en doute sa réversibilité. En effet, si la réduction du résorcinol conduit bien à la formation de métabenzoquinone, par contre, l'oxydation de cette dernière s'effectue en deux étapes irréversibles et aboutit à la formation d'hydroxy-3 parabenzoquinone /12/.

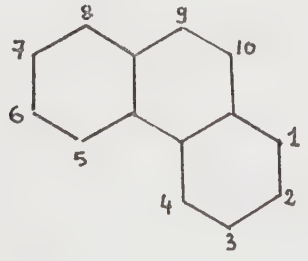
II.1.2. Naphtoquinones

Les potentiels normaux des naphtoquinone -1,4 et naphtoquinone -1,2 non substituées sont + 0,576 V/E.N.H pour le premier et + 0,484 V/E.N.H pour le second. Les valeurs des capacités sont données au tableau VII (b).

Ces espèces sont données comme réversibles. Aucune donnée électrochimique n'a été relevée concernant la naphtoquinone -1,3.

II.1.3. Phénanthraquinones

La numérotation des différents atomes de carbone de ce type de composé est rappelée ci-dessous :

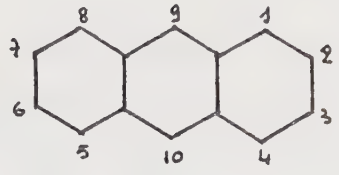


.../...

Les caractéristiques électrochimiques de ces composés moins usuels que les précédents sont présentées dans le tableau VII (c). Elles concernent la phénanthraquinone -9,10, la phénanthraquinone -7,8, la phénanthraquinone -5,6, la phénanthraquinone -5,8 ainsi que la benzo -5,6 phénanthraquinone -1,9.

II.1.4. Anthraquinones et benzo-anthraquinones

La numérotation des différents atomes de carbone de la molécule d'anthraquinone est représentée ci-dessous :



Le potentiel électrochimique du groupement quinonique dans l'anthraquinone dépend essentiellement de la position de la fonction dans la molécule. Les potentiels normaux sont respectivement de + 0,490 V/E.N.H , + 0,154 V/E.N.H et + 0,401 V/E.N.H pour l'anthraquinone -1,2, l'anthraquinone -9,10, l'anthraquinone -1,4. Les systèmes sont réversibles. Ces composés comme nous le verrons au chapître III sont particulièrement intéressants car même non substitués, ils sont peu solubles en milieu acide. De même que pour la naphtoquinone -1,3, nous n'avons pas relevé de données électrochimiques dans la bibliographie concernant l'anthraquinone -1,3.

Le tableau VII (d) présente les données électrochimiques des anthraquinones.

.../...

II.1.5. Composés quinoniques complexes

Dans cette catégorie [tableau VII (e)] de composés, sont répertoriés différents matériaux qui ne peuvent être rattachés aux classes qui viennent d'être décrites. On y trouve les pyrènes quinones, les picènes quinones, les chrysènes quinones ainsi que la diphénoquinone.

Par ailleurs, outre les composés ortho et para quinoniques précédents, l'industrie des matières colorantes fait couramment usages d'espèces plus complexes que l'on peut rattacher à la famille des quinones. Il s'agit en particulier de la dibenzanthrone, de la pyranthrone, de l'isodibenzanthrone, de la flavanthrone, de l'indanthrone, de l'anthraquinoneazine ... Les formules de ces différentes molécules sont présentées dans le tableau VIII. A. GEAKE /35/ a mesuré les potentiels normaux de ces systèmes électrochimiques au moyen du tracé des courbes de titrage oxydo-réductrices en milieu acide sulfurique à 90 %.

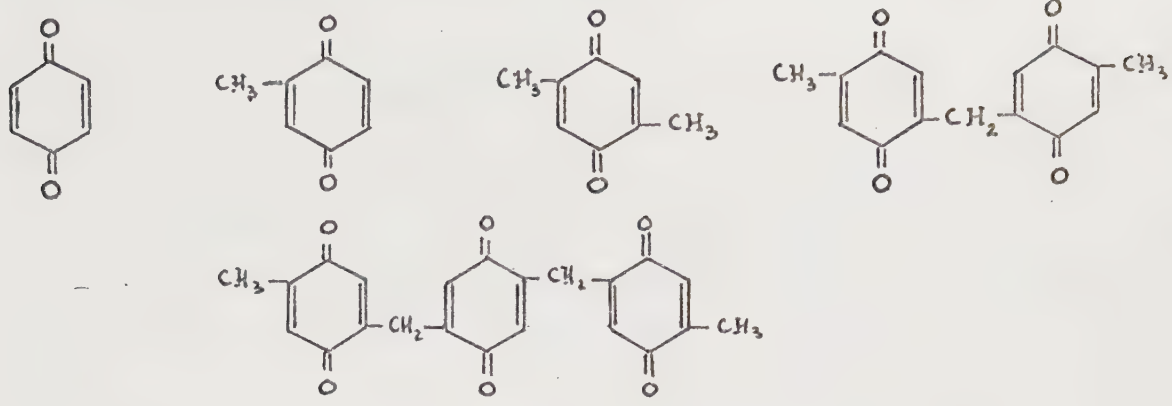
II.1.6. Polyquinones

Plusieurs fonctions quinoniques peuvent exister dans une même molécule. Mis à part le cas particulier de matières colorantes, les matériaux polyquinoniques sont en général des polymères. Il y a répétition dans la macromolécule d'un même motif de base quinonique, le pontage pouvant être assuré par des groupes méthylènes $- CH_2 -$ par exemple.

Les études sur ce type de composés /36/, /37/, /38/ ont montré que l'environnement polymèrique aussi bien que le pontage modifient de manière appréciable les propriétés électrochimiques des groupements quinoniques inclus dans le polymère. A.S. LINDSEY, M.E. PEOVER et N.G. SAVILL ont déterminé les propriétés électrochimiques.

de segments polyquinoniques représentés ci-dessous :

(I) (II) (III) (IV)



(V)

Les études polarographiques ont été effectuées en milieu solvant mixte (eau - éthanol) ou aprotique (acétonitrile, diméthylformamide). Les potentiels des systèmes électrochimiques à pH = 0 par rapport à l'électrode normale à hydrogène sont portés ci-dessous :

COMPOSE		E^{o}/E.N.H
benzoquinone -I,4	(I)	0,700
méthyl -2 benzoquinone -I,4	(II)	0,643
diméthyl -2,5 benzoquinone -I,4	(III)	0,589
diquinone	(IV)	0,598
triquinone	(V)	0,624

On constate que les potentiels normaux de ces composés sont inférieurs à ceux de la benzoquinone -1,4. Ils diminuent par substitution croissante de groupements méthyl, mais semblent croître à

.../...

mesure que la polymérisation augmente. Les valeurs obtenues pour des polymérisations plus importantes se rapprochent beaucoup de celles de la parabenzoquinone non substituée.

II.2. Phénylènes diamines

L'étude des trois isomères de la phénylène diamine et des dérivés N substitués a suscité de très nombreux travaux. Outre l'intérêt qu'ils présentent dans l'industrie photographique comme agents réducteurs des grains d'halogénure d'argent, ainsi que comme anti-oxydants, ils peuvent servir de modèles à l'étude de réactions d'oxydo-réduction de composés d'intérêt biologique. On constate cependant qu'en dépit des nombreuses études effectuées, aucune interprétation des mécanismes d'oxydo-réduction n'est actuellement totalement satisfaisante.

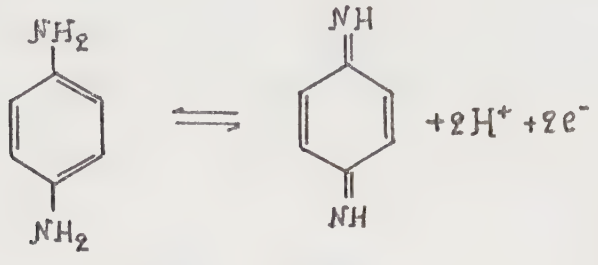
H.Y. LEE et R.N. ADAMS ont étudié ces trois isomères par voltamétrie cyclique /39/. Les courbes obtenues par ces auteurs, donnant les variations du potentiel électrochimique $E_{p/2}$ de ces trois isomères en fonction de l'acidité du milieu sont représentées figure 4 . $E_{p/2}$ est le potentiel pour lequel la valeur de l'intensité i, est égale à la moitié de celle du courant limite du pic i_p, pour un système réversible cette grandeur est reliée au potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et à la vitesse de balayage par :

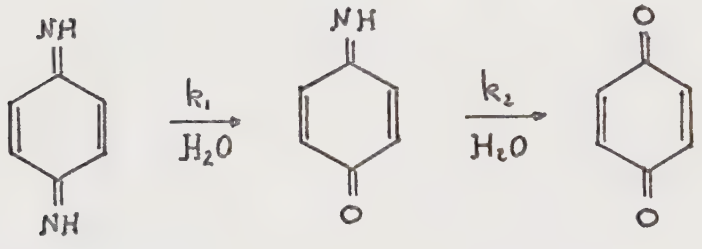
$$E_{p/2} - \frac{0,028}{n} V = E_{1/2}$$

Comme pour les benzoquinones, on constate que les potentiels les plus anodiques sont obtenus avec l'isomère méta alors que les composés ortho et para se situent à des valeurs sensiblement identiques. Les changements de pente des courbes apparaissent aux valeurs de pH correspondant aux pK_A caractéristiques de l'acidité des produits.

.../...

Les phénylènes diamines donnent par oxydation des quinones diimines, composés qui s'hydrolysent à des vitesses variables en solution aqueuse pour donner les benzoquinones correspondantes.
On a la suite de réactions :





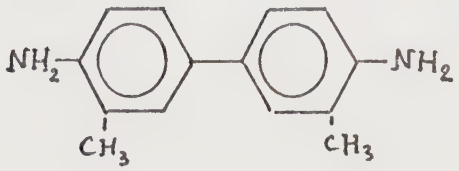
Les vitesses d'hydrolyse de la forme quinone-diimine obtenues à partir des paraphénylènes diamines ont été mesurées. On constate qu'à 25 °C en milieu acide sulfurique 0,05 M, la constante d'hydrolyse est égale à 0,10 s^{-1}, valeur identique à celle trouvée pour l'hydrolyse de la forme quinone-imine obtenue à l'issue de la réduction des paraaminophénols. Ce qui laisse supposer que c'est le deuxième phénomène, passage de la forme quinone-imine à la forme quinone-diimine, qui impose la vitesse d'hydrolyse.

La mise en oeuvre de ces composés comme matière active d'électrode est naturellement conditionnée par la vitesse d'hydrolyse. Le temps de demi-réaction étant de l'ordre de 7 secondes pour une constante d'hydrolyse égale à 0,10 s^{-1}, la conservation du convertis-

.../...

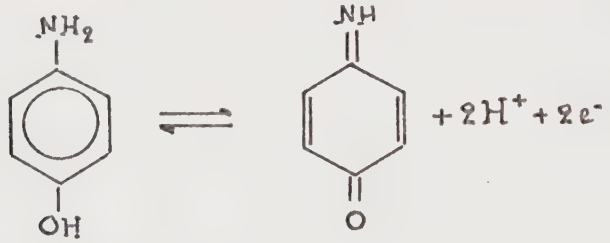
seur une fois la décharge commencée est rendu impossible. Pour cette raison, ces matériaux ont été écartés de notre étude.

On rattachera à cette famille les composés benzidiniques tout comme nous avons rattaché les diphénoquinones à la série des quinones. Les vitesses d'hydrolyse des composés benzidiniques sont beaucoup plus faibles que celles mesurées précédemment. On a ainsi à 25 °C et à pH = 2,99 une constante d'hydrolyse égale à $3,8.10^{-4}$ s^{-1} pour l'o-tolidine :



II.3. Aminophénols

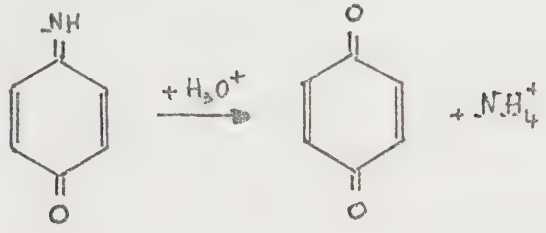
Les trois isomères des aminophénols ont été étudiés. Leur oxydation conduit à la transformation de quinone-imine. On a par exemple pour le paraaminophénol, la réaction électrochimique :

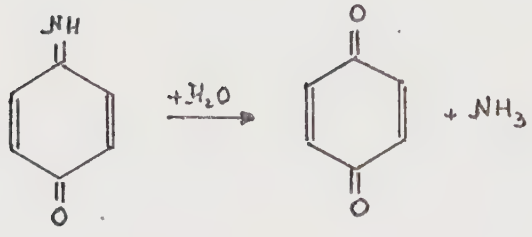


La forme oxydée quinone-imine est peu stable, elle s'hydrolyse pour donner de la parabenzoquinone. On a selon l'acidité du milieu

.../...

les processus d'hydrolyses suivants :





Les vitesses d'hydrolyse varient par ailleurs avec l'acidité. Les constantes d'hydrolyse k_h et les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ relevés en fonction de la molarité en milieu acide sulfurique sont données pour la forme quinone-imine du p-aminophénol :

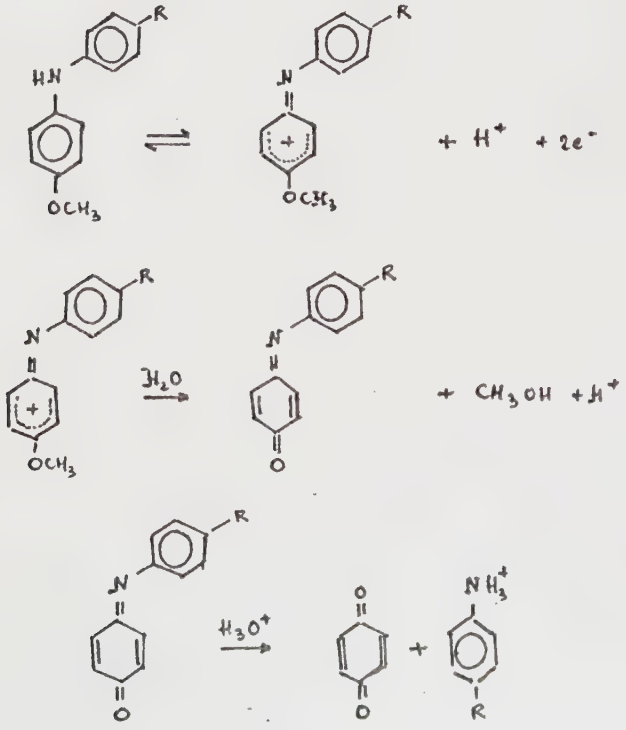
H_2SO_4 M	k_h s-1	$t_{1/2}$ s	REFERENCE
1,02	0,0074	93,6	/40/
0,51	0,019	36,4	/41/
0,20	0,052	13,3	/42/
0,051	0,100	6,9	/41/

.../...

Les vitesses d'hydrolyse des p-aminophénol ne sont pas radicalement modifiées par addition de substituants, c'est ainsi que la constante d'hydrolyse de la quinone-imine du dichloro-2,6 p-aminophénol en milieu H_2SO_4 2N est de 0,016 s^{-1} alors qu'elle est de 0,0074 s^{-1} pour la forme oxydée du p-aminophénol en milieu H_2SO_4 1,02 N.

D'autre part, les bases de SCHIFF ont fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi, D.W. LEEDY et R.N. ADAMS /43/ ont étudié en milieu acide l'oxydation anodique d'une série de composés différemment substitués tels que les N-phényl p-aminophénols, la N-phényl p-anisidine et les N-méthyl diphénylamines. On constate en voltamétrie cyclique à des vitesses de balayage de plusieurs volts par minute que l'allure des courbes évolue au cours des cycles successifs et que de nouveaux pics dus à l'existence de réactions secondaires apparaîssent. L'étude par résonnance paramagnétique électronique et par spectrophotométrie du milieu réactionnel a mis en évidence l'existence de p-benzoquinone provenant de l'hydrolyse de la forme réduite de ces composés, les vitesses d'hydrolyse mesurées étant de l'ordre de 0,03 s^{-1}.

A titre d'exemple la suite des réactions proposées par les auteurs pour interpréter le phénomène global d'oxydation de la N-phényl p-anisidine est représentée ci-dessous :



.../...

Comme pour les phénylènes diamines nous n'avons pas retenu les composés de cette série du fait de leur instabilité sous forme oxydée en milieu aqueux.

II.4. Composés azoïques

L'étude énergétique de la série des composés azoïques, constituée en grande partie par les colorants organiques, a été étudiée par le Laboratoire du Centre Régional des Industries Textiles de Rouen. Les résultats n'ont pas encore été publiés.

II.5. Classification des composés selon leurs possibilités énergétiques

Nous avons admis et ceci a toujours été vérifié expérimentalement, que les matériaux présentant une irréversibilité en solution conservent cette caractéristique à l'état solide. Nous supposerons donc que sont seuls envisageables comme matière active d'électrodes, les composés dont les systèmes électrochimiques sont réversibles en solution.

Afin d'aller plus avant dans la sélection des matières actives nous prendrons maintenant en considération les potentialités énergétiques des composés. Il faut relever que l'insolubilisation de certains matériaux ne peut être acquise que par substitution des hydrogènes des cycles benzéniques par des groupements généralement non électroactifs. La masse moléculaire de la matière active s'accroît et provoque une diminution de la capacité oxydo-réductrice théorique. Cet effet négatif peut être compensé par la variation du potentiel oxydo-réducteur qu'entraîne simultanément la substitution.

.../...

II.5.1. Expression de l'énergie massique d'un élément de générateur

La puissance massique d'un générateur en watt heure par kilogramme est donnée par la formule :

$$P = \frac{(E_C - E_A)\ 1.000\ .\ 96.500}{3.600\ (M_A + M_C)}$$

E_A et E_C étant les potentiels anodique et cathodique des électrodes du générateur exprimés en volt, M_A et M_C les équivalents grammes de matériaux anodiques et cathodiques.

Si Δ E représente la force électromotrice du générateur, la capacité oxydo-réductrice C massique étant donnée par :

$$C = \frac{1.000\ .\ 96.500}{3.600\ (M_A + M_C)} = \frac{26.800}{(M_A + M_C)}$$

On a $P = \Delta E\ .\ C$

On remarque d'autre part que la capacité oxydo-réductrice globale C d'un générateur s'exprime à partir des capacités propres à chaque électrode C_A et C_C par la relation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_C}$$

avec $C_A = \frac{26.800}{M_A}$ $\qquad C_C = \frac{26.800}{M_C}$

.../...

II.5.2. Grandeur énergétique caractéristique d'une électrode

Sur le plan énergétique, un générateur est caractérisé par la force électromotrice de l'élément et par sa puissance massique; celle-ci étant pour une différence de potentiel donnée d'autant plus élevée que les masses moléculaires des espèces anodiques et cathodiques sont plus faibles.

Afin de caractériser énergétiquement les matériaux organiques, nous avons convenu d'évaluer les possibilités énergétiques par le calcul de la puissance d'un générateur fictif utilisant une électrode antagoniste virtuelle de masse moléculaire nulle et dont le potentiel électrochimique serait celui de l'eau. Les possibilités des matériaux cathodiques seront donc obtenues en envisageant le générateur dont l'anode est constituée du système fictif et la cathode du composé étudié. De même les possibilités des composés anodiques seront évaluées en considérant un générateur dont la cathode sera virtuelle et l'anode constituée par la matière active étudiée.

Les potentiels tant du système de l'eau que de la matière active, variant avec l'acidité du milieu électrolytique, nous avons convenu de faire les calculs en milieu acide normal (pH = 0). Les résultats obtenus demeurent cependant valables dans le domaine de pH inférieur à 7 du fait que les systèmes font intervenir un rapport proton-électron constant égal à 1 dans cet intervalle d'acidité.

Dans ces conditions, les puissances théoriques des générateurs fictifs envisagés ci-dessus sont données par :

$$P_A = \frac{26.800\ (1{,}23 - E_A)}{M_A}$$ pour les matériaux anodiques

$$P_A = \frac{26.800\ (E_C)}{M_C}$$ pour les matériaux cathodiques

.../...

Le tableau IX présente les valeurs obtenues, les composés étant supposés être utilisés successivement comme anode et cathode. Les systèmes les plus énergétiques dans ces conditions se trouvent être :

- pour les matériaux cathodiques : la naphtoquinone-1,4, la naphtoquinone-1,2, la phénanthraquinone-5,6, la phénanthraquinone-7,8, la benzoquinone-1,2 et la diphénoquinone-4,4';
- pour les matériaux anodiques : la benzoquinone-1,4, la naphtoquinone-1,2, l'anthraquinone-1,2, la naphtoquinone-1,4, la phénanthraquinone-9,10, l'anthraquinone-1,4 et enfin l'anthraquinone-9,10.

Ces systèmes correspondent en général aux matériaux présentant les potentiels les plus anodiques et cathodiques, ils sont situés les uns par rapport aux autres à la figure 5 .

Les composés les plus énergétiques étant ainsi répertoriés, nous avons évalué tableau X les différences de potentiel et les puissances massiques des générateurs utilisant ces matériaux en tant que matière active cathodique et anodique, on constate à nouveau que mises à part quelques inversions de faible importance, les générateurs dont les forces électromotrices sont les plus élevées présentent également les puissances massiques les plus importantes. Ceci provient de ce que les masses moléculaires des différents constituants sont du même ordre de grandeur.

Il faut cependant préciser que dans le cas des accumulateurs au plomb la puissance réelle est bien inférieure à la puissance théorique. Cet écart est du à l'impossibilité de transformer électrochimiquement intégralement la matière active au cours de la décharge du fait des variations de volume qu'impose le changement de nature des électrodes. Plus précisément, la transformation à la cathode du bioxyde de plomb en sulfate se fait avec une variation de volume de l'ordre de 164 % alors qu'à l'anode la sulfatation du plomb provoque elle une variation de 82 % /44/.

Un tel inconvénient ne se rencontre pas avec les matières actives organiques, les transformations électrochimiques s'effectuant

.../...

pratiquement à volume constant.

Le principal obstacle à la réalisation de générateurs industriels à matière active organique ne réside pas dans la puissance massique des convertisseurs mais dans la faible différence de potentiel disponible par élément avec les matériaux répertoriés ci-dessus, la f.e.m. maximale qu'il est possible d'obtenir n'est d'après le tableau X que de 800 mV. Certains composés ne donnant, même si l'on choisit l'électrode antagoniste la plus favorable, qu'une différence de potentiel de 100 à 200 mV. Cependant, nous ne les éliminerons pas avant d'avoir vu l'influence des substituants sur leur possibilité énergétique et en particulier sur leur potentiel oxydo-réducteur.

.../...

CHAPITRE III

SOLUBILITE ET INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LES CARACTERISTIQUES ENERGETIQUES DES MATIERES ACTIVES D'ELECTRODE

Préalablement à toute étude de solubilité des composés sélectionnés au chapître précédent, il nous est apparu nécessaire d'établir l'influence de ce paramètre déterminant sur le fonctionnement des électrodes d'un convertisseur électrochimique secondaire.

III.1. Solubilité et stabilité des électrodes d'un générateur électrochimique secondaire

Etant donné un générateur secondaire dont les électrodes sont constituées par deux systèmes électrochimiques réversibles (1) et (2) caractérisés par des potentiels normaux E_1^o et E_2^o tels que $E_1^o > E_2^o$ et dont le cycle de charge et de décharge est schématisé ci-dessous :

	CATHODE (1)	ANODE (2)
Elément chargé	ox_1	red_2
Réaction de décharge	$ox_1 + ne \longrightarrow red_1$	$red_2 - ne \longrightarrow ox_2$
Réaction globale de décharge	$ox_1 + red_2 \longrightarrow red_1 + ox_2$	
Elément déchargé	red_1	ox_2
Réaction de charge	$red_1 - ne \longrightarrow ox_1$	$ox_2 + ne \longrightarrow red_2$
Réaction globale de charge	$red_1 + ox_2 \longrightarrow ox_1 + red_2$	

.../...

La possibilité de court circuit interne par mise en contact direct des électrodes (apparition de dendrites ou fluage des électrodes par exemple) étant à priori éliminée, la réaction de décharge spontanée ne peut se produire que s'il y a solubilisation et diffusion des espèces chimiques électroactives au sein de la solution constituant l'électrolyte. Cette solubilisation peut intervenir pour des électrodes se trouvant dans l'un des états physico-chimiques suivant : chargé, déchargé ou intermédiaire.

III.1.1. Générateurs à l'état de charge

Les deux espèces constituant les matières actives d'électrodes ox_1 et red_2 étant susceptibles de réagir chimiquement lorsqu'elles se trouvent en contact l'une de l'autre, si l'une des espèces est soluble elle diffusera et entrera en réaction avec la phase solide constituant l'électrode antagoniste insoluble. Cette dernière se décharge chimiquement mais se conserve alors que l'électrode soluble se détruit progressivement.

Si les formes ox_1 et red_2 sont toutes deux solubles, la réaction de décharge spontanée se produit au sein de l'électrolyte. Les électrodes se solubilisent et se détruisent mutuellement.

III.1.2. Générateurs à l'état de décharge

Les formes red_1 et ox_2 des matériaux d'électrodes étant stables thermodynamiquement en présence l'une de l'autre, la ou les deux matières actives se dissolvent dans l'électrolyte jusqu'à atteindre leur limite de solubilité sans qu'il n'y ait de réaction chimique. Le générateur demeure globalement stable à l'inverse de l'état chargé ou du fait de la consommation d'espèce, la réaction se poursuit jusqu'à destruction de l'électrode. On peut donc conclure que la solubilité des formes red_1 et ox_2 dans un convertisseur électrochimique à l'état déchargé n'est pas à priori un phénomène prohibitif.

.../...

III.1.3. Générateurs dans un état intermédiaire

La solubilité des espèces ox_1 et red_2 correspondant à l'état de charge du générateur conduit comme précédemment à une destruction partielle du convertisseur. Par contre, la solubilité des formes red_1 et ox_2 obtenues lors de la décharge n'influe pas sur la stabilité de la cellule électrochimique. Néanmoins dans ce cas, la capacité totale du générateur peut diminuer à chaque cycle, car lors de la charge la réduction et l'oxydation des formes passées en solution conduisent aux dépôts électrochimiques des espèces red_2 et ox_1 qui, s'ils n'adhèrent pas aux électrodes tombent au fond du bac et ne peuvent être recyclés.

L'importance de ce phénomène est liée à la valeur de la solubilité. L'intensité i de charge peut se décomposer en deux termes i_1 et i_2 représentant respectivement l'intensité participant à la transformation des espèces électroactives demeurées dans l'électrode sous forme solide et l'intensité servant à la transformation des espèces en solution. La valeur de ce dernier terme est limitée par la vitesse d'apport à l'électrode des formes red_1 et ox_2 et donc par leur concentration. Elle sera donc d'autant plus faible que les électrodes sous forme déchargée seront moins solubles.

III.1.4. Conservation d'un générateur électrochimique secondaire à matière active organique

L'étude que nous venons d'effectuer fait apparaître qu'il est préférable de conserver à l'état déchargé un générateur électrochimique secondaire à matière active organique, la solubilité se stabilise à une valeur limite car elle ne fait pas intervenir de phénomène de décharge spontanée. Ceci va à l'encontre des recommandations formulées pour les générateurs électrochimiques secondaires conventionnels à matière active minérale. Pour ceux-ci, le conseil donné de stocker le convertisseur à l'état chargé procède d'un autre impératif que celui de la solubilité des matières actives.

.../...

Considérons à titre d'exemple l'accumulateur au plomb pour lequel la décharge correspond à une réaction de double sulfatation selon la réaction globale :

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Si l'accumulateur reste inutilisé à l'état déchargé les granules de sulfate de plomb qui constituent l'électrode grossissent et faute de conduction électronique l'électrode ne peut être recyclée.

III.2. Solubilité limite des matières actives compatibles avec leur mise en oeuvre comme électrode

Il est difficile de donner avec précision les valeurs limites de solubilité des matières actives compatibles avec leur mise en oeuvre comme électrode dans un générateur électrochimique. Ces données ne prenant leur pleine signification que si l'on peut préciser les performances espérées (intensité des régimes de charge et de décharge, durée de stockage ...), la structure et la constitution des électrodes ainsi que la température de fonctionnement.

Une des approches les plus réalistes qui puisse être envisagée consiste à prendre comme référence les valeurs de solubilité des matières actives minérales des générateurs secondaires conventionnels. L'expérimentation directe dans le domaine de la conservation nous étant particulièrement difficile car nécessitant des mesures dont la périodicité peut être de plusieurs années, elle sort du cadre du présent travail.

Le tableau XI présente les valeurs des solubilités de quelques matières actives minérales. Celles-ci ont été déterminées à partir des produits de solubilité. L'acidité ou la basicité du milieu électrolytique ainsi que la température de fonctionnement qui ont une influence notable sur ces grandeurs ont été précisées.

Selon la bibliographie, les difficultés de conservation des convertisseurs électrochimiques utilisant ces matières actives minérales ne semblent pas provenir directement de la solubilité mais plutôt

.../...

d'interactions d'origine électrochimique. On peut citer par exemple, les réactions avec les métaux constituant les collecteurs, l'action de l'oxygène et de l'hydrogène dissous, la carbonatation de l'électrolyte en milieu basique, l'attaque des protons pour les milieux acides, ...
Il semble donc à priori, possible de considérer que des solubilités de cet ordre de grandeur n'oblitèrent pas la durée de vie du générateur. Par ailleurs, la dissolution du composé organique choisi dépendant des conditions de pH, il va être nécessaire de définir la nature du milieu électrolytique le mieux adapté à notre étude.

III.3. Choix de la nature du milieu électrolytique

Nous mettrons en évidence que le domaine de pH le plus favorable énergétiquement à la réalisation d'un générateur électrochimique à partir des matières actives sélectionnées est aussi celui où la solubilité des composés est la plus faible.

III.3.1. Caractère acide-base des matières actives

Les matières actives retenues sont susceptibles d'exister sous forme oxydée (Q) et sous forme réduite ; cette dernière qui correspond à QH_2 en milieu acide concentré donne lieu suivant les conditions de milieu aux équilibres suivants :

$$QH_2 \rightleftharpoons QH^- + H^+ \qquad K_1$$

$$QH^- \rightleftharpoons Q^= + H^+ \qquad K_2$$

L'une ou l'autre de ces espèces QH_2, QH^-, $Q^=$ prédomine selon la valeur du pH. A chacune d'elles correspondent les réactions oxydo-réduction ci-dessous :

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2 \quad \text{si } pH < pK_1$$

$$Q + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH^- \quad \text{si } pK_1 < pH < pK_2$$

$$Q + 2e^- \rightleftharpoons Q^= \quad \text{si } pH > pK_2$$

.../...

Le graphe de la figure 6 présente les variations du potentiel normal apparent $\overline{E}^{o}$ en fonction du pH, il se compose de trois segments de droites de pentes différentes délimitant les domaines de prédominance des espèces. A 25 °C la pente sera de 60 mV par unité de pH pour les milieux les plus acides ($pH < pK_1$) de 30 mV pour le domaine de pH compris entre les valeurs de pK_1 et de pK_2 et enfin nulle pour les pH supérieurs à pK_2.

Ces courbes de variation de $\overline{E}^{o}$ en fonction du pH tracées tant pour le matériau anodique que cathodique permettent de déterminer les zones de pH où la force électromotrice du générateur utilisant ces deux matériaux comme matière active d'électrode est maximum (figure 7).

Les réactions oxydo-réductrices mises en jeu étant de la forme :

$$Q + qH^{+} + ne^{-} \rightleftharpoons QHq^{|q-n|}$$

les potentiels normaux apparents anodiques et cathodiques varient avec le pH suivant les relations :

$$\overline{E}^{o}_{A} = E^{o}_{A} - 0{,}06 \frac{q_A}{n_A} pH$$

$$\overline{E}^{o}_{C} = E^{o}_{C} - 0{,}06 \frac{q_C}{n_C} pH$$

La force électromotrice du générateur, les matières actives étant supposées solides sera donnée par :

$$\Delta E = \overline{E}^{o}_{C} - \overline{E}^{o}_{A}$$

$$\text{soit } \Delta E = \Delta E^{o} - 0{,}06\ pH \left[\frac{q_A}{n_A} - \frac{q_C}{n_C}\right]$$

$$\text{avec } \Delta E^{o} = E^{o}_{C} - E^{o}_{A}$$

.../...

Le rapport du nombre de protons et d'électrons fixe la pente du diagramme de variation des potentiels en fonction du pH. La force électromotrice du générateur sera indépendante de l'acidité et égale à ΔE° si ces rapports sont égaux pour les deux réactions d'électrodes. Par contre, la force électromotrice du générateur sera inférieure à ΔE° dans le domaine de pH où la pente de la droite ayant trait au matériau anodique est inférieure à celle du matériau cathodique. Dans le cas inverse où la pente de la droite correspondant au composé anodique est supérieure à celle correspondant au composé cathodique, la force électromotrice du générateur est supérieure à ΔE°.

Ces zones de pH caractéristiques sont délimitées par les constantes d'acidité des matériaux. L'existence d'un domaine où $\Delta E^{\circ} > \Delta E^{\circ}$ implique que la valeur de pK du matériau anodique soit supérieure à celle du matériau cathodique.

Les matériaux les plus énergétiques au vu des résultats présentés tableau IX sont du côté cathodique, la diphénoquinone et les benzoquinones, du côté anodique, l'anthraquinone-9,10.

Pour les espèces susceptibles de constituer la cathode du générateur les valeurs de pK_1 sont respectivement de 10,35 et de 9,85 pour l'hydroquinone et le pyrocatéchol (dihydroxy-1,2 benzène).
Le pK de la forme réduite de l'anthraquinone-9,10, matériau cathodique, est lui égal à 8,2.

.../...

La valeur du pK du dihydroxy-9,10 anthracène étant inférieure à celle des hydrobenzoquinones, la relation $\Delta E > \Delta E_o$ ne sera pas vérifiée. Dans tout le domaine de pH inférieur à pK_c on aura $\Delta E = \Delta E_o$. Il sera donc nécessaire que le milieu électrolytique soit acide.

III.3.2. Solubilité et milieu acide

Nous avons en milieu acide sulfurique normal et à température ambiante 25 °C, déterminé par coulométrie à intensité constante et spectrophotométrie dans l'ultraviolet les solubilités des matériaux sélectionnés les plus caractéristiques.

Il apparaît que les composés anthraquinoniques sont pratiquement insolubles en milieu acide tant sous leur forme oxydée que réduite. A titre d'exemple, la solubilité de l'anthraquinone-9,10 est de 2.10^{-5} moles par litre ou 4,16 mg/l ; ce composé pourra donc constituer tel quel la matière active d'une électrode de générateur électrochimique secondaire. La solubilité est donc comparable à celle des électrodes conventionnelles.

Par contre, les solubilités des benzoquinones, naphtoquinones et diphénoquinones en milieu H_2SO_4N sont de l'ordre de 10^{-2} moles par litre et sont prohibitives quant à la mise en oeuvre de ces composés comme matière active d'électrode de générateur électrochimique secondaire.

La nature du milieu électrolytique étant imposée, l'insolubilisation ne pourra être réalisée que par substitution des hydrogènes des cycles benzéniques ou quinoniques par des groupements dont nous discuterons maintenant la nature en fonction de considérations énergétiques.

III.4. Influence de la substitution sur les caractéristiques énergétiques

La substitution des protons des cycles benzéniques ou quinoniques imposée pour certains composés par la nécessité de les insolu-

.../...

biliser peut être envisagée pour d'autres déjà insolubles dans le but d'accroître leurs possibilités énergétiques.

Cette substitution a pour inconvénient d'accroître la masse moléculaire et donc de diminuer la capacité oxydo-réductrice. Cette influence négative pourra être compensée par des variations de potentiel dues selon le cas aux capacités nucléophiles ou électrophiles des substituants. On établit la relation permettant de calculer pour une variation de masse moléculaire Δm la variation de potentiel oxydo-réducteur nécessaire pour qu'à l'issue de la substitution la puissance massique du matériau augmente ou demeure constante.

III.4.1. Influence de la substitution sur la puissance massique

La puissance massique P d'un générateur s'exprimant par la relation :

$$P = C \cdot \Delta E$$

devient $$dP = \Delta E . dC + C . d(\Delta E)$$

La conservation ou l'accroissement de la puissance massique impose que $dP \geqslant 0$ implique donc que :

$$C . d(\Delta E) \geqslant - E . dC$$

c'est-à-dire $$d(\Delta E) \geqslant - P . \frac{dC}{C^2}$$

ce qui s'écrit encore $$d(\Delta E) \geqslant P . d\left(\frac{1}{C}\right)$$

Si l'on envisage maintenant l'influence des substituants sur la puissance massique des matériaux anodiques ou cathodiques exprimée à l'aide du générateur fictif précédemment décrit, on obtient pour le

.../...

matériau cathodique ΔE étant alors égal à E_C :

$$dE_C \geqslant P.d\left(\frac{1}{C_C}\right)$$

$$\text{soit encore} \quad dE_C \geqslant \frac{P}{26.800} dM_C$$

dM_C représentant la variation de masse due aux substitutions sur l'espèce électroactive.

Un calcul analogue pour le matériau anodique, ΔE étant maintenant égal à $(1,23 - E_A)$, donne :

$$dE_A \geqslant - P,d\left(\frac{1}{C_A}\right)$$

$$\text{soit encore} \quad dE_A \geqslant - \frac{P}{26.800} d\,(M_A)$$

La figure 8 représente pour les matériaux cathodiques et anodiques les plus énergétiques du tableau IX , les variations de potentiel δE nécessaire pour avoir conservation de la puissance massique lorsque la variation de la masse moléculaire du composé est ΔM.

III.4.2. Application aux matières actives organiques sélectionnées

L'application des résultats obtenus précédemment va être effectuée ci-dessous.

III.4.2.1. Matières actives anodiques

Le matériau organique anodique le plus énergétique répertorié est l'anthraquinone-9,10. Ce composé peu soluble en milieu acide peut donc constituer sans aucune transformation l'anode d'un générateur secondaire. Il demeure cependant intéressant de déterminer si par substitution il n'est pas possible d'accroître ses possibilités énergétiques,

.../...

de même on vérifiera si la substitution sur la molécule des autres matériaux anodiques retenus ne peut augmenter les performances de ces composés et les amener au niveau de l'anthraquinone-9,10.

Pour l'anode, les variations de potentiel et de masse devront pour se compenser être de signes contraires. L'accroissement de la masse moléculaire implique donc une diminution du potentiel normal du système électrochimique, les substituants à retenir doivent avoir un effet mésomère + M ou un effet inductif + I. On peut les classer suivant l'importance de leur interaction :

Mésomère + M

$$-NR_2 > -OR > -X \qquad \text{X halogène}$$

$$-F > -Cl \geqslant Br > I$$

Inductif + I

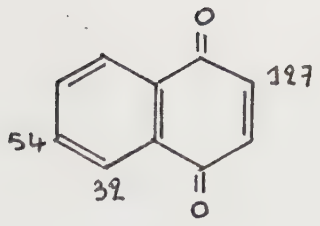
$$-O^{=} > S^{-}$$

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2(CH_3) > -CH_3$$

Les tableaux de XII à XVII rassemblent les données bibliographiques. Ils présentent les variations de potentiel δE entre les potentiels normaux des espèces substituées et non substituées, la variation de masse ΔM du composé ainsi que les valeurs des rapports $\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]$ expérimentaux et théoriques. Ce dernier terme exprimant la valeur du rapport minimum pour obtenir la conservation de la puissance massique à l'issue de la substitution.

- Naphtoquinone-1,4

L.F. FIESER et M. FIESER /45/ ont montré que la substitution en position 2 sur la molécule de naphtoquinone-1,4 du groupement - OH provoque la plus grande variation de potentiel, on a ainsi - 127 mV pour la position 2, - 32 mV pour la position 5 et - 54 mV pour la position 6

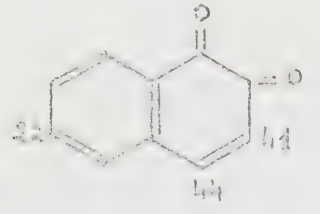


Dans le tableau XII , on a envisagé les substitutions en position 2 des groupements ayant les effets + M les plus importants. On constate qu'exception faite des groupements phényl et diphényl toutes les autres substitutions accroissent les possibilités énergétiques des matériaux. En ce qui concerne les potentiels, cet effet était prévisible puisque les substituants ont tous des effets de + M ou + I. On constate de plus que pour certains composés, les puissances massiques ont augmenté de plus de 40 % (- NH_2 et - $NHCH_3$) par rapport au matériau non substitué, les valeurs demeurent cependant inférieures à celles correspondantes de l'anthraquinone-9,10 exception faite des dérivés amino-2 et méthylamino-2 qui sont du même ordre de grandeur.

Ces deux derniers dérivés présentent l'inconvénient tout comme la naphtoquinone-1,4 d'être solubles en milieu acide. L'étude électrochimique de ces composés substitués ne s'imposent pas dans le cadre du présent travail, car ils ne peuvent être préférés à l'anthraquinone-9,10.

- Naphtoquinone-1,2

Les différentes positions de substitution sur la naphtoquinone-1,2 sont sensiblement équivalentes quant à leur effet sur les potentiels électrochimiques, le groupement méthyl modifie ce paramètre de -41 mV en position 3, de -44 mV en position 4 et de -22 mV en position 6 /45/



Les résultats obtenus pour un certain nombre de substituants sont donnés dans le tableau XIII. Exception faite de la substitution en position 2 du groupement amino qui n'a pas la propriété d'insolubiliser le matériau en milieu acide, toutes les autres substitutions conduisent à des possibilités énergétiques inférieures à celles données par l'anthraquinone-9,10. De ce fait, l'étude de leurs propriétés électrochimiques ne sera pas entreprise.

- Phénanthraquinone-9,10

La substitution de groupement amino et hydroxy /46/ provoquent des variations de potentiel moindre sur la phénanthraquinone que sur la naphtoquinone. On constate sur le tableau XIV que les puissances massiques des dérivés substitués sont de même ordre de grandeur que celle de la phénanthraquinone et demeurent nettement inférieures à celle de l'anthraquinone-9,10.

Cette famille de composés ne présente donc pas un intérêt énergétique remarquable.

- Anthraquinones

Etant donné leur insolubilité en milieu aqueux, les données électrochimiques concernant l'effet des substituants sur les potentiels électrochimiques des anthraquinones-1,2, 1,4, et 9,10 sont peu nombreuses, la majorité des mesures ont été effectuées en milieu organique pur ou mixte. On a cependant, dans le tableau XV porté les valeurs concernant quelques substituants /47/.

Les effets des substituants bien que plus importants sur les anthraquinones-1,2 et 1,4 ne donnent pourtant pas des puissances massiques supérieures à celles calculées pour l'anthraquinone-9,10.

.../...

L'effet des substituants est peu marqué sur l'anthraquinone-9,10. Il faut noter toutefois que la présence de substituant hydroxy et amino peuvent entraîner la solubilisation du composé du fait de leur caractère acide-base propre.

En conclusion, il apparaît que le matériau anodique le plus énergétique est l'anthraquinone-9,10. Les dérivés aminés des naphtoquinones-1,2 et 1,4 s'ils présentent des caractéristiques énergétiques analogues ne peuvent être cependant être mis en oeuvre du fait de leur solubilité.

III.4.2.2. Matières actives cathodiques

Aucun des composés sélectionnés comme matériau cathodique n'est suffisamment insoluble en milieu acide pour être mis en oeuvre directement comme matière active d'électrode.

Pour que les possibilités énergétiques des matières actives cathodiques ne soient pas altérées, il faut que lors de la substitution l'accroissement de masse soit compensé par une augmentation de potentiel, ces deux variations devant être de même signe.

Les substituants possibles peuvent se classer selon l'importance des effets :

Mésomère - M

$$= O > = NR > = CR_2$$

(NO_2 et CN ayant en particulier des effets - M marqués)

Inductif - I

$$= NO_2 > - SCN > - X > - OR > - NH_2 \qquad (X : \text{halogène})$$

$$- F > - Cl > - Br > I$$

.../...

De nombreux groupements ont à la fois un effet mésomère + M et un effet inductif - I qui s'opposent tels par exemple - NO_2, - X - OR, - NH_2. Cependant, lorsqu'il y a possibilité de conjugaison ce qui est le cas pour les molécules qui nous concernent, l'effet mésomère l'emporte généralement. Néanmoins, peu de substituants seront susceptibles d'accroître le potentiel normal des systèmes électrochimiques.

Tout comme pour les matériaux anodiques, l'influence des substituants sera déterminée en calculant les forces électromotrices et les puissances massiques d'un générateur fictif utilisant les différents matériaux substitués comme cathode. On comparera les valeurs obtenues à celles de la pile utilisant le composé non substitué.

Le groupement - NO_2 est parmi les différents substituants celui dont l'effet inductif est le plus marqué. Toutefois, étant donné sa propre réactivité électrochimique, sa substitution est rendue impossible sur la plupart des composés. Il apparaît que les substituants susceptibles d'être mis en oeuvre sont les halogènes.

Pour les naphtoquinones-1,4 et 1,2 l'effet des halogènes sur le potentiel électrochimique des systèmes quinoniques est faible. Les puissances massiques demeurent du même ordre de grandeur que celles relevées pour les composés non substitués, tableau XVI.

Si l'effet des substituants sur la phénanthraquinone-9,10 a été étudié par contre on ne relève pas de données pour les phénanthraquinones-5,6 et 7,8 de substituants ayant la propriété d'accroître le potentiel électrochimique du système électroactif.

Enfin dernière série les benzoquinones, tableau XVII /48/.

.../...

La présence de substituants sur les molécules d'ortho et de para benzoquinones provoquent des variations de potentiel électrochimique faibles ne contrebalançant pas énergétiquement l'accroissement de masse. Les produits les plus énergétiques dont la synthèse est possible sont les produits chlorés, pour cette série et tant pour l'ortho que pour la para benzoquinone, les composés mono, di, tri, substitués ont des solubilités prohibitives, par contre les dérivés tétra substitués nous fournissent des matériaux cathodiques insolubles dont les capacités sont cependant faibles par rapport à celles du dérivé non substitué et de la diphénoquinone-4,4' mais sont d'un ordre comparable à celle de l'anthraquinone-9,10. En l'absence de données bibliographiques concernant la variation du potentiel oxydo-réducteur des diphénoquinones-4,4' avec la nature des substituants, l'influence sur les puissances massiques de ceux-ci n'a pu être calculée, nous avons cependant insolubiliser ce composé par des groupements chlorés, l'étude électrochimique étant effectuée au chapître IX.

En conclusion, compte tenu des impératifs de solubilité et de puissance énergétique, on a sélectionné en vue d'une étude électrochimique complémentaire comme matériaux cathodiques : les diphénoquinones, les tétrachloro ortho et para benzoquinones; comme matériau anodique : l'anthraquinone-9,10.

Les composés organiques solides réversibles choisis donnent tous lieu à des réactions électrochimiques couplées nécessitant en milieu acide la présence simultanée de protons et d'électrons.
La réaction mise en oeuvre étant du type suivant :

$$Q + n\,H^+ + n\,e^- \rightleftharpoons Q\,H_n$$

Q et $Q\,H_n$ symbolisant les formes oxydées et réduites du matériau organique utilisé. Les espèces Q et $Q\,H_n$ étant solides, leur étude électrochimique pose des problèmes spécifiques liés à l'apport ou à l'évacuation aux niveaux des sites réactionnels des espèces nécessaires à la réaction oxydo-réductrice à savoir les protons et les électrons. Ces difficultés imposées par la nature solide des espèces électroactives existeront également au niveau de la mise en oeuvre d'électrodes de générateurs électrochimiques à matière active solide. Pour préciser ces problèmes nous allons décrire les caractères spécifiques des cellules d'étude de ces matériaux oxydo-réducteurs solides en insistant sur l'importance du paramètre conductivité.

IV.1. Structure des électrodes

Une cellule électrochimique classique comprend trois éléments essentiels : deux électrodes généralement solides et conductrices électroniques séparées par un milieu électrolytique habituellement liquide et conducteur ionique. Les sites réactionnels ne peuvent alors se trouver qu'au contact conducteur électronique - conducteur ionique c'est-à-dire à l'interface électrode - solution, les espèces électroactives diffusent dans l'électrolyte vers l'électrode.

.../...

Par contre, lorsque la matière active est solide, le contact réactionnel entre les différentes espèces nécessaires à la réaction électrochimique peut être réalisé selon deux techniques principales.

La première consiste à disperser le composé électroactif solide en solution. Celui-ci du fait d'une agitation forcée entre en contacts intermittents avec une électrode fixe sur laquelle il réagit. Cette méthode expérimentée sur plusieurs échantillons en présence d'une nappe de mercure servant d'électrode présente des inconvénients. En particulier de nombreux composés organiques de mauvaise mouillabilité se déposent sur les parois de la cellule et les zones non actives de l'électrode. Par ailleurs, il n'est pas possible d'étudier les matériaux les plus cathodiques du fait de la limitation du domaine d'électroactivité par l'oxydation du mercure.

Dans la seconde, la matière active entre dans la constitution de l'électrode et on réalise l'apport à ce niveau des autres espèces nécessaires au déroulement de la réaction d'oxydo-réduction, espèces qui seront ici les protons et les électrons.

Dans cette dernière technique, la surface réactionnelle étant définie comme l'ensemble des sites où existe le contact triple entre les protons, les électrons et la matière active, la structure de l'électrode devra être telle que les espèces protoniques et électroniques puissent accéder à l'intégralité du composé électroactif.

Sur la figure 9 , nous avons schématisé la structure d'une telle électrode fonctionnant comme cathode, pour différents degrés d'avancement de la réaction électrochimique. La face M de l'électrode est en contact avec la solution électrolytique et la face N avec le "collecteur" de courant (conducteur électronique). La figure 9 concerne le stade initial de la réaction pour lequel aucune matière active n'a été encore consommée. Les électrons doivent pouvoir [illegible] l'électrode pour accéder aux sites réactionnels situés au contact électrode-électrolyte. En conséquence, l'électrode doit p[illegible]

conductivité de type électronique. Sur la figure 9 b , l'électrode est partiellement transformée, le "front réactionnel" se situe au sein de l'électrode. Les électrons et les protons doivent pour participer à la réaction électrochimique traverser une partie de l'électrode. La partie non transformée électrochimiquement devra être conductrice électronique et celle se trouvant sous forme réduite conductrice ionique.

Le dernier stade de la réaction correspond à la figure 9 c, l'électrode est presque totalement transformée, le "front réactionnel" atteint la surface N en contact direct avec le collecteur, les protons doivent traverser toute l'épaisseur de l'électrode avant d'atteindre les sites réactionnels.

En concéquence, seules les électrodes ayant une conductivité mixte électronique-ionique sont susceptibles de permettre au processus réactionnel de se propager dans l'électrode. De plus, dans une optique industrielle, il sera nécessaire de choisir une structure d'électrode qui permette et la transformation intégrale de la matière active et l'obtention de puissances massiques maximales.

Il apparaît donc que la préparation et la réalisation d'électrodes à conductivité mixte soient étroitement liées aux propriétés électriques intrinsèques de la matière active. En effet, la réalisation pratique de l'électrode sera différente selon que l'on sera en présence de matière active possédant : un seul type de conductivité, les deux types de conductivité ou ne présentant pas de conductivité électrique.

Compte tenu de l'importance de ces phénomènes de conductivité, les propriétés électriques des matériaux présélectionnés au chapître II seront étudiées. De plus une étude systématique des propriétés semi-conductrices des matériaux organiques nous permettra d'envisager une nouvelle série de matériaux susceptibles d'être utilisés comme matière active d'électrode de générateurs secondaires.

.../...

IV.2. Matériaux organiques possédant un seul type de conductivité

Le matériau organique pourra être soit conducteur ionique, soit conducteur électronique.

IV.2.1. Matériaux organiques conducteurs ioniques

Les composés organiques susceptibles d'être conducteurs ioniques sont essentiellement les espèces échangeuses d'ions ; la conductivité étant assurée par le déplacement des contre ions dans le milieu constitué par l'ensemble réseau polymère et liquide de gonflement. Ces matériaux se présentent sous forme de grains de résine ou de membranes. Le squelette macromoléculaire organique est généralement non électroactif, seul le contre ion habituellement d'origine minéral peut être électroactif. Si ces matériaux ne peuvent être envisagés comme matière active par contre leur caractère permsélectif présente un intérêt certain pour leur mise en oeuvre comme paroi semi-perméable dans les générateurs électrochimiques.

IV.2.2. Matériaux organiques à conductivité électronique intrinsèque

Le mécanisme de conductivité électronique dans les composés organiques dépend de deux processus :

- un déplacement électronique dans la molécule qui sera d'autant plus aisé qu'il existera au sein de celle-ci des électrons délocalisés. Les composés possédant des systèmes de double liaisons conjuguées seront donc particulièrement intéressants, compte tenu de l'existence du nuage électronique constitué autour de ces molécules par les électrons π,
- un passage par sauts activés d'électrons d'une molécule à l'autre. Ce phénomène constituant d'ailleurs pour bon nombre de matériaux le facteur limitatif de la conductivité.

.../...

Il faut par ailleurs prendre en compte la structure cristalline. M. HATANO et S. KAMBARA /49/ ont montré par exemple que la résistance des phtalocyanines cristallisées est de 5 à 8 ordres de grandeur inférieure à celle de la forme amorphe.

Les composés monomériques ont des conductivités électroniques faibles, le déplacement électronique s'effectuant par passage d'électrons d'une molécule à l'autre par sauts activés, ce facteur sera minimisé par la mise en oeuvre de composés de haut poids moléculaire. Ceci a été très bien mis en évidence par EPSTEIN et WILDI qui ont trouvé /50/ que pour les phtalocyanines, la résistivité diminue de 10 ordres de grandeur lorsqu'on passe du monomère au polymère.

La plupart des composés organiques dotés de propriétés semi-conductrices ne sont pas électroactifs en milieu aqueux. C'est le cas de composés tels que les polyphénylacétylènes, les polyphényls, les polyacétylènes ainsi que des polymères préparés par pyrolyse dont les conductivités électroniques varient selon les conditions de préparation entre 10^{3} et 10^{-13} Ω^{-1} cm^{-1}. Le graphite étant le cas limite de ce type de polymère.

Certains matériaux organiques polymères sont cependant électroactifs. De cette catégorie se dégagent trois types principaux de composés :

- les polyanilines, les polypyrroles et les polyacènes quinones radicalaires (P.A.Q.R.),
- les composés à noyaux métallocycliques
- les polychélates.

Notons néanmoins que seule la première classe de ces composés est de nature purement organique.

.../...

IV.2.2.1. Polyanilines, polypyrroles, polyacènes quinones radicalaires

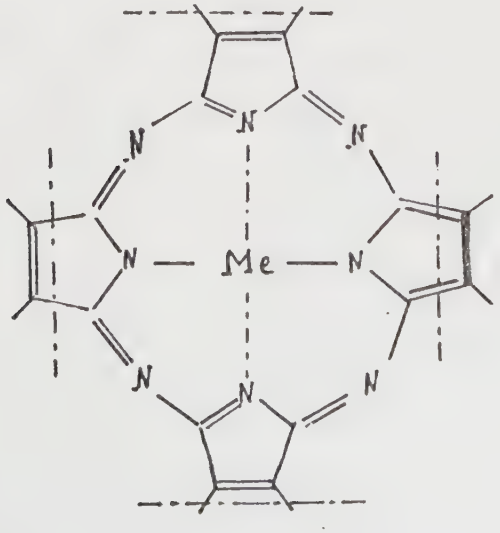
Nous avons déjà fait état des mesures électriques et électrochimiques effectuées sur la polyaniline par R. BUVET et collaborateurs /15/. La conductivité électronique de ces matériaux est élevée et varie avec le taux d'hydratation et l'acidité du milieu. La résistivité à 20° C passe de 0,33 Ω cm pour le matériau à pH = 1,8 à 27 Ω cm à pH = 3,7 /51/.

Cette même équipe effectue actuellement des études similaires sur les propriétés électriques et électrochimiques des polypyrroles et des polyacènes quinones radicalaires.

IV.2.2.2. Matériaux à noyaux métallocycliques

Les composés les plus caractéristiques de cette famille sont les phtalocyanines. Si, comme on l'a rappelé précédemment les monomères sont peu conducteurs (10^{-16} Ω^{-1} cm^{-1}) par contre les polyphtalocyanines métalliques sont nettement plus conductrices, on a ainsi une résistance de 40 Ω cm pour la poly-Cu phthalocyanine /50/.

L'élément de base de la macromolécule pouvant être représenté de la façon suivante :



.../...

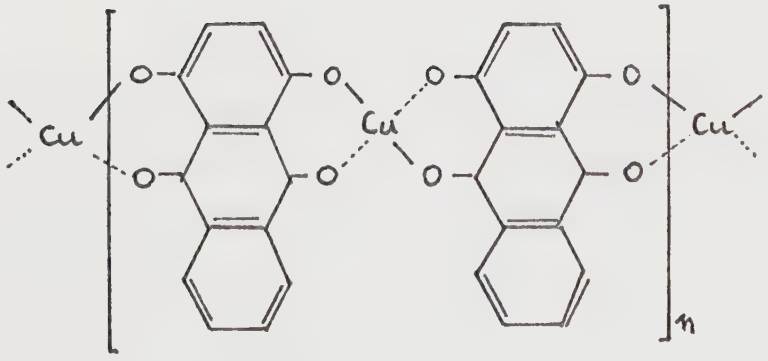
Le cation métallique symbolisé par Me tout comme le groupement (- N =) est susceptible d'être électroactif.

IV.2.2.3. Polychélates

Différents types de polychélates se différentiant par la position du métal par rapport à la chaîne organique peuvent être envisagés à priori. Ceux qui présentent le plus d'intérêt sont les composés pour lesquels le métal fait partie de la chaîne principale. La molécule organique étant bifonctionnelle et tétracoordinante.

De nombreux composés de ce type ont été préparés, les plus remarquables sont ceux obtenus par DE CHARENTENAY /52/ à partir de naphtazarine (dihydroxy-5,8 naphtoquinone-1,4) ou de quinizarine (dihydroxy-1,4 anthraquinone-9,10)et de cations métalliques bivalents tel que Cu^{2+} ou trivalent Fe^{3+}.

La structure du polymère pour un cation bivalent peut être représentée de la manière suivante :



.../...

Les conductivités de ces matériaux macromoléculaires sont à 20 °C :

$3,3\ 10^{-13}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	pour	Cu - QNZ
$8,5\ 10^{-9}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	pour	Fe - NPZ
$9,3\ 10^{-12}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	pour	Fe - QNZ

Les symboles QNZ et NPZ représentent la quinizarine et la naphtazarine.

Si ces conductivités paraîssent faibles, l'auteur précise cependant que l'addition de donneurs d'électrons tels que l'eau ou l'ammoniac sont susceptibles de provoquer des variations de conductivité 10^4 à $10^8\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

IV.3. Matériaux à conductivité mixte électronique-ionique

Nous n'avons pas relevé dans la bibliographie l'existence de matériaux solides organiques électroactifs possédant à la fois ces deux types de conductivité. De tels composés existent cependant dans le domaine minéral, les zircones dopées au cérium sont à haute température à la fois conductrices électroniques et ioniques (O^{2-}).

IV.4. Matériaux non conducteurs

C'est le cas de pratiquement tous les monomères qui à l'issue des chapîtres précédents ont été sélectionnés. Ils présentent des valeurs de conductivité totale intrinsèque inférieures à $10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (chapître V) ce qui implique des conductivités partielles ioniques et électroniques encore moins élevées.

Ces valeurs de conductivité extrêmement faibles rendent impossible, sauf pour la polyaniline, l'utilisation de ces composés comme constituants uniques de l'électrode de travail dans une cellule électrochimique. En effet, la conductivité électronique des électrodes

.../...

doit être inférieure ou de l'ordre de 1 Ω^{-1} cm^{-1} afin que la chute ohmique ne soit pas prohibitive.

Il faudra finalement assurer la conductivité électronique de l'électrode en ajoutant de façon homogène un conducteur électronique à la matière active. Les conducteurs électroniques choisis seront du noir d'acétylène ou du graphite du fait de leurs caractéristiques physiques particulières (surface réactionnelle élevée, capacité d'adsorption élevée, forte conductivité électronique, densité faible ...).

L'utilisation comme conducteur électronique pour constituer l'électrode de poudres métalliques présente par contre un certain nombre d'inconvénients. Elles ne permettent pas en particulier, d'atteindre des conductivités électroniques suffisantes aux pourcentages élevés de matière active. De plus, afin d'éviter la corrosion chimique des électrodes par le milieu électrolytique, il est indispensable de travailler sur des métaux nobles (platine) de densités élevées ce qui s'effectue naturellement au détriment de la puissance massique de l'électrode.

La conductivité ionique sera assurée par l'électrolyte ayant pénétré dans les volumes interstitiels de l'électrode, phénomène favorisé par la bonne mouillabilité du conducteur électronique. Des essais ont été effectués visant à assurer l'apport protonique par de la résine échangeuse d'ions.

IV.5. Choix définitif des matériaux sélectionnés

Les composés que nous avons retenus à l'issue du chapître III à savoir l'anthraquinone-9,10, la diphénoquinone-4,4' et les tétrachloro benzoquinone-1,4 et -1,2 devront être étudiés dans les électrodes constituées de matériau actif et de conducteur électronique. Par ailleurs, l'étude des propriétés électriques intrinsèques des

.../...

composés organiques a permis d'ajouter à ces composés monomères des polymères tels que les polyanilines, les polypyrroles, les polyacènes quinones radicalaires, les polyphtalocyanines, et les polychélates.

La plupart de ces matériaux de haut poids moléculaire ayant fait ou faisant actuellement l'objet d'études électrochimiques nous n'avons retenu que les polychélates qui néanmoins, compte tenu de la valeur des conductivités devront être mélangés à un conducteur électronique pour la préparation de l'électrode.

.../...

CHAPITRE V

ELECTRODES ET CELLULES DE MESURES DES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET ELECTRIQUES

Les composés présumés les plus performants en tant que matière active étant sélectionnés, la détermination de leurs potentiels normaux, de leurs capacités oxydo-réductrices et de la réversibilité des systèmes est à entreprendre. Cependant, compte tenu de leur insolubilité l'étude électrochimique de ces produits implique au préalable la mise au point de méthodes expérimentales permettant d'atteindre les propriétés électrochimiques des composés à l'état solide. On devra de plus, mettre en oeuvre un mode opératoire pour déterminer les propriétés électriques des matériaux et des électrodes.

Le but final sur le plan énergétique étant la réalisation d'électrodes de générateurs secondaires, il faudra également élaborer des structures d'électrodes optimisées.

Les techniques de mesure choisies nous permettrons suivant le but poursuivi soit d'atteindre les propriétés intrinsèques des matériaux soit de mettre au point les structures d'électrodes qui, pour un matériau donné aboutiront à l'obtention des performances énergétiques maximales.

Certaines propriétés d'électrodes sont fixées par la matière active d'électrode alors que d'autres dépendent en outre de la technologie de réalisation de celle-ci.

C'est ainsi que la valeur du potentiel électrochimique, caractéristique intrinsèque du composé, est normalement indépendante de la mesure et peut être déterminée dans des conditions expérimentales s'apparentant peu aux conditions de fonctionnement réelles des électrodes d'un générateur secondaire. Par contre, les mesures de la capacité et

.../...

de la réversibilité, grandeurs conditionnées par la préparation et la réalisation de l'échantillon devront être effectuées sur des structures d'électrodes aussi voisines que possible de celles du convertisseur électrochimique.

Notons que la notion de réversibilité qui implique pour une électrode de générateur électrochimique secondaire la possibilité fondamentale de pouvoir être régénérée par passage d'un courant en sens inverse est à prendre au sens électrochimique plutôt qu'au sens thermodynamique. De cette réversibilité dépend le nombre de cycles de charge et de décharge qu'il est possible de réaliser.

L'étude des électrodes sera poursuivie par la mesure de l'irréversibilité qui se caractérise par l'écart existant entre le potentiel que prend l'électrode à courant nul et celui effectivement mesuré sous régime de débit. Cette irréversibilité a pour origine non seulement la chute ohmique dans le générateur mais également les phénomènes de surtension dus en particulier aux polarisations de concentration et aux surtensions de transfert. Les réactions électrochimiques s'effectuant avec consommation ou formation d'espèces, le potentiel pris par l'électrode, fonction de la concentration des composés qui participent à la réaction électrochimique est susceptible de varier en provoquant une polarisation de concentration. L'influence de ce phénomène est normalement peu marquée, puisqu'il ne modifie la tension d'une électrode que de $\frac{0,059}{n}$ volt à température ordinaire pour une variation de concentration d'un facteur 10 (n représentant le nombre d'électrons intervenant dans la réaction électrochimique). La surtension de transfert est par contre plus importante, elle est due au fait que les réactions électrochimiques se produisent à une électrode à une vitesse limitée.

La technologie de l'électrode finalement retenue doit minimiser cette réversibilité dont dépend le rendement énergétique des cycles de charge et de décharge.

.../...

V.1. Cellules et électrodes permettant la détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide

V.1.1. Cellules de mesures

La cellule d'étude des composés électroactifs est du type de celle proposée par L.T. YU /15/ pour la détermination des propriétés électrochimiques de la polyaniline. Elle est constituée d'un tube en T où l'échantillon est inséré entre une nappe de mercure jouant le rôle de collecteur de courant électronique et la solution électrolytique, fig.10 Le contact avec le circuit extérieur de mesure étant réalisé au moyen d'un fil de platine plongeant dans le mercure. Par ailleurs, la contre-électrode est constituée d'une plaque de platine et l'électrode de référence est au calomel saturé en KCl. La seule modification notable que nous ayons apporté concerne l'utilisation d'un disque de platine comme "collecteur" en lieu et place du mercure. Ce dernier pouvant réagir chimiquement au cours des mesures avec les matériaux cathodiques les plus positifs pour donner des sels mercureux. Ce dépôt introduit d'une part une résistance de contact supplémentaire et influe d'autre part sur la capacité oxydo-réductrice du matériau étudié.

V.1.2. Nature et forme des échantillons

Dans le dispositif proposé pour la polyaniline, le polymère électroactif est suffisamment conducteur électronique pour constituer à lui seul l'électrode.

Par contre, dans notre cas, les matériaux organiques envisagés ayant une résistivité élevée, il est nécessaire d'ajouter à la matière active un conducteur électronique et de réaliser entre ces deux phases un agglomérat homogène, celui-ci peut se présenter sous forme de "boue", soit être compacté par pressage en pastille. Nous avons adopté la technique de l'échantillon pressé, méthode habituellement de mise dans la réalisation d'électrode de générateur. Le volume électrochimique réactionnel est ainsi parfaitement délimité géométriquement

.../...

et constituera l'électrode de travail.

Celle-ci sera réalisée à partir d'un mélange homogène dans des proportions variables d'environ 300 mg de conducteur électronique et de matière active. L'ensemble est compacté par pressage pendant plusieurs minutes à des valeurs de pression pouvant aller de 0,5 à 10 tonnes par cm^2, dans un moule de type BECKMAN de diamètre 13 mm. La pastille ainsi obtenue possède une bonne tenue mécanique en présence de la solution électrolytique ; l'utilisation de "liant" dont les interférences électrochimiques sont à craindre n'a pas été nécessaire. Avant toute mesure électrochimique, la pastille est laissée à conditionner en présence de la solution électrolytique pendant plusieurs jours afin que l'équilibre entre la phase solide constituant l'électrode et la solution électrolytique s'établisse.

Aux différentes raisons exposées au chapître IV qui ont fait choisir comme conducteur électronique le graphite ou le noir d'acétylène vient s'ajouter une considération d'ordre électrochimique à savoir les surtensions existant sur de telles électrodes pour les systèmes de l'oxygène et de l'hydrogène. Le domaine d'électroactivité est ainsi accru dans l'eau de manière sensible.

On note enfin que dans certains dispositifs de mesures analogues à celui que nous venons de décrire, une paroi solide semi-perméable est interposée entre l'électrode de travail et la solution électrolytique /53/ , /11/. Elle a pour objet de maintenir compacte l'électrode et de limiter la diffusion de la matière active lorsqu'elle est soluble dans le milieu électrolytique. Elle peut être constituée de verre fritté ou de papier filtre enrobé de gaze de coton déposée sur un disque perforé de teflon. De tels dispositifs peuvent accroître la tenue mécanique de l'électrode mais introduisent une résistance électrique supplémentaire dans le circuit de mesure. Par contre, leur efficacité vis à vis de la diffusion est sujette à caution car de telles parois n'ayant aucun caractère sélectif ne peuvent que ralentir le déplacement des espèces chimiques. Pour notre part, et dans des conditions bien particulières précisées au chapître VIII,

.../...

nous avons interposé une paroi membranaire échangeuse de cations entre l'électrode et le milieu électrolytique. L'échantillon contenant de la résine échangeuse d'ions, la membrane a pour but de maintenir dans l'électrode les grains de résine gonflée.

V.1.3. Utilisation des cellules de mesures

Conformément aux impératifs dégagés au début de ce paragraphe, la cellule de mesure que nous venons de décrire doit permettre soit d'étudier les propriétés des électrodes en vue d'une optimisation, soit d'atteindre les propriétés fondamentales des matériaux.

V.1.3.1. Optimisation des structures d'électrode

Les électrodes des générateurs secondaires classiques utilisant en tant que matière active des composés minéraux peu conducteurs sont constitués comme l'échantillon ci-dessus d'un mélange de composé électroactif et de conducteur électronique. Cette structure est donc imposée par les propriétés électriques. L'optimisation des performances des électrodes sera recherchée en utilisant des échantillons dans lesquels on fera varier par exemple les taux respectifs de conducteur électronique et de matière active. L'influence d'autres paramètres pourra être étudiée et les conditions de réalisation conduisant à des capacités oxydo-réductrices et à une réversibilité maximum déterminées.

V.1.3.2. Détermination des propriétés intrinsèques des matériaux

L'étude électrochimique des composés électroactifs solides va être abordée par comparaison avec ce qui a été réalisé dans ce domaine en solution.

En fait jusqu'à présent, les composés organiques ont été peu étudiés à l'état solide, le premier souci des chercheurs étant dans la plupart des cas de solubiliser l'espèce, soit en modifiant l'acidité, soit même le plus souvent en changeant la nature du solvant.

.../...

Cependant, quelques essais à caractère analytique ont porté sur les composés organiques solides dispersés dans du carbone. Citons par exemple les travaux de T. KUWANA et W.G. FRENCH /54/ sur l'anthraquinone en milieu carbonate de sodium et sur l'amino-5 benzophénone en milieu acide sulfurique. Ces auteurs travaillent toutefois dans des conditions de milieu où la forme obtenue à l'issue de la transformation électrochimique est soluble dans le milieu électrolytique.

J.D. VOORHIES et S.M. DAVIES /53/ ont pour leur part effectué la détermination coulométrique à potentiel et intensité constants de composés organiques (anthraquinone et nitropyridine) absorbés sur du noir d'acétylène à partir d'un solvant organique.

D'autre part, les travaux de R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE dont nous avons fait état au chapître I concernent la réalisation d'électrodes de générateurs primaires au moyen d'un mélange matière active-graphite.

Pour l'étude d'espèces électroactives solubles deux grandes familles de techniques électroanalytiques sont mises en oeuvre couramment, il s'agit des méthodes polarographiques et coulométriques. Nous allons tenter de montrer dans quelle mesure ces techniques expérimentales peuvent être transposées à l'étude de composés à l'état solide, en utilisant la cellule de mesure et la structure d'électrode précédemment décrite.

- Techniques polarographiques : Du point de vue réactionnel, trois points essentiels caractérisent les méthodes polarographiques en solution :

. la concentration de l'espèce électroactive en solution est faible,

. l'apport du composé électroactif à l'électrode s'effectue par diffusion à partir de la solution électrolytique,

. les courants sont de faible intensité,quelques microampères et provoquent des variations de concentration négligeables de l'espèce électroactive.

.../...

Dans l'état solide, le matériau constitue une phase indépendante et ne peut diffuser ni au sein de l'électrode, ni dans la solution électrolytique. S'il existe un courant limite du à la diffusion, il ne saurait être le fait de l'espèce électroactive et donc la caractériser. Du fait de cette absence de phénomène de diffusion du composé électroactif, les grandeurs telles que le potentiel de demi-vague, l'intensité limite de diffusion sont inexistants et par conséquent, la détermination de la nature et de la concentration du matériau solide ne peut être obtenue à l'aide de ces paramètres. Ceci, ne signifie cependant nullement que des modes opératoires tel que le tracé des courbes intensité-potentiel soient inadaptés à la détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux solides mais qu'il sera nécessaire d'élaborer une analyse nouvelle des courbes expérimentales obtenues, cette analyse devra nous amener à mesurer de nouveaux paramètres liés aux grandeurs électrochimiques à déterminer. Dans le chapître VII, sur des électrodes à matière active "diluée" dans le conducteur électronique nous établirons les possibilités analytiques du tracé des courbes intensité-potentiel.

- Méthodes coulométriques : Ces méthodes ont pour but la mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la transformation électrochimique complète de l'espèce électroactive ; l'apport de la matière active aux sites réactionnels pouvant s'effectuer selon différents modes de transport : diffusion, migration, convection... Cette technique expérimentale qui en présence d'espèces solubles sert essentiellement à des fins d'analyse quantitative, peut être transposée facilement à l'étude des composés solides, le mécanisme de transport de l'espèce électroactive aux sites réactionnels pouvant être quelconque. Il importe cependant que tous les sites réactionnels définis par la matière active soient accessibles aux espèces nécessaires à la réaction électrochimique : protons et électrons. Cette possibilité existe pour la structure d'électrode proposée du fait de la présence du conducteur électronique et de la porosité des échantillons qui s'imprègnent de solution électrolytique. Nous verrons d'ailleurs que cette méthode offre pour l'état solide un champ d'application plus étendu que pour les espèces solubles.

.../...

V.2. Cellules de mesures de conductivité des matériaux et des électrodes

La conductivité d'un matériau quelconque ou d'une électrode de générateur est de manière générale la somme de deux termes, la conductivité ionique et la conductivité électronique :

$$\sigma_T = \sigma_E + \sigma_I$$

σ_T , σ_E , σ_I représentant respectivement les conductivités totale, électronique et ionique. Les porteurs étant des électrons ou des espèces ioniques.

Dans la plupart des cas, les données se simplifient car l'un des types de conductivité est très largement prépondérant. C'est pratiquement toujours le cas des solutions où la conductivité électronique est nulle (exception faite de quelques composés tel que l'ammoniac liquide).

A l'état solide, certains matériaux comme par exemple les membranes échangeuses d'ions conditionnés ont des conductivités électroniques négligeables, d'autres tel que le graphite sont des conducteurs purement électroniques.

Comme nous l'avons montré précédemment ces deux types de conductivité interviennent dans l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux retenus et des électrodes qu'ils peuvent constituer, la réaction électrochimique mettant simultanément en jeu des espèces électroniques et protoniques. Pour les composés électroactifs (composés de bas poids moléculaire et polymères organo-métalliques) la conductivité ionique des matériaux purs et non conditionnés est négligeable et la conductivité électronique intrinsèque sera égale à la conductivité totale. Pour les électrodes conditionnées en présence de la solution électrolytique, la conductivité sera mixte électronique-ionique. Différents types de cellules et de techniques sont susceptibles d'être mis en oeuvre.

.../...

V.2.1. Cellules pour la détermination de la conductivité électronique intrinsèque

On a utilisé le même type de cellule que celle proposée pour la polyaniline /55/ l'échantillon à mesurer est inséré entre deux armatures de mercure, l'ensemble est immergé dans un bain de mercure thermostaté. Le contact avec le circuit extérieur est réalisé par des fils de platine. Ce type de cellule est présenté figure 11. Les mesures réalisées en courant continu sont effectuées en imposant une différence de potentiel constante aux bornes de la cellule et en enregistrant la variation de l'intensité en fonction du temps figure 12. Au temps 0, tous les porteurs sont en mouvement et l'intensité mesurée est égale à la somme des intensités dues auxdéplacements des ions et des électrons. On détermine alors la conductivité totale, par contre en régime stationnaire, si la différence de potentiel appliquée à la cellule est suffisamment faible pour qu'il n'existe pas de phénomène d'électrolyse,il y a bloquage du courant ionique et seule demeure l'intensité due aux déplacements des électrons

V.2.2. Cellules de mesures de la conduction ionique

La cellule décrite ci-dessus permet de déterminer la valeur de la conductivité totale et de la conductivité électronique en utilisant les grandeurs relevées respectivement au temps nul et en régime stationnaire. Il est ensuite possible de calculer la conductivité ionique du matériau.

D'autre part, M. et D. GUILLOU /56/ ont proposé pour l'étude de propriétés électriques de membranes échangeuses d'ions une cellule de mesure permettant d'opérer en courant continu en présence d'électrolyte d'équilibrage.

.../...

Dans cette cellule, la membrane ou la pastille à étudier est insérée dans une veine liquide perpendiculairement aux lignes de courant figure 13. La différence de potentiel aux bornes de l'échantillon est mesurée à l'aide d'électrodes de référence. La distance entre celles-ci pouvant être soit fixe, soit variable. Nous avons utilisé pour nos mesures de conductivité ionique une cellule du type simplifié.

V.2.3. Cellules de mesures de la conduction totale

Outre les déterminations en courant continu déjà indiquées, les mesures effectuées avec les cellules décrites ci-dessus permettent d'obtenir en courant alternatif la valeur de la conductivité totale.

Pour notre part, nous avons utilisé la cellule de type L.T. YU pour la mesure de conductivité électronique et de D. GUILLOU pour la détermination des conductivités ioniques.

.../...

CHAPITRE VI

MESURE DES CONDUCTIVITES DES MATERIAUX ORGANIQUES ET DES ELECTRODES

Les cellules qui seront mises en oeuvre pour la détermination des conductivités ioniques et électroniques ont été décrites au chapître précédent et sont présentées figure 11 et 13.

VI.1. Conductivité intrinsèque des matériaux

L'objectif des mesures n'était pas l'étude fondamentale de la conductivité des composés organiques ce qui nécessiterait des conditions de préparation des matériaux extrêmement rigoureuses afin d'éviter toute réaction secondaire, mais de déterminer l'ordre de grandeur des conductivités afin de pouvoir préciser la structure des électrodes.

Les produits utilisés ont été préparés selon les techniques habituelles à la chimie organique en portant cependant une attention toute particulière à la purification.

Les échantillons sont préparés par pressage sous forme de pastille d'environ 300 mg et de 13 mm de diamètre de composés obtenus en poudre. Les pressions de pastillage pouvant être comprises entre 1 et 10 tonnes par cm^2. D'autre part, afin d'éliminer les phénomènes éventuels de relaxation, les mesures sont effectuées plusieurs jours après le pressage.

Les résultats obtenus sur les principaux matériaux sélectionnés sont donnés dans le tableau XVIII . Les relevés ont été effectués en courant continu sur des composés purifiés et non équilibrés en présence de solution électrolytique. L'absence de polarisation observée laisse présumer que la conductivité est d'origine purement électronique.

.../...

Notons que les résultats des mesures de conductivité données par la bibliographie lorsque les valeurs sont faibles sont très dispersées. Cette dispersion provient non seulement des techniques de mesure mais aussi et surtout de la préparation et de la purification des produits.

Des résultats obtenus, il apparaît que les composés organiques sélectionnés monomères comme polymères ont des conductivités électroniques trop faibles pour prétendre comme pour la polyaniline former à eux seuls l'électrode du générateur.

VI.2. Conductivité des électrodes

Les électrodes dont il faut déterminer les caractéristiques électriques sont constituées comme indiqué précédemment d'un agglomérat de conducteur électronique (noir d'acétylène ou graphite) et de matière active.

La détermination des conductivités électroniques de ces électrodes en fonction de différents paramètres tels que la température, le pourcentage de matière active, la pression de pastillage a tout d'abord été effectuée. A partir de ces données, il sera possible de déterminer la composition de la pastille permettant les performances énergétiques optima. Les pourcentages seront donnés en poids. Les échantillons ne sont pas conditionnés. La mesure de la conductivité ionique de cette pastille optimisée sera ensuite effectuée.

VI.2.1. Préparation des échantillons

La matière active organique et le conducteur électronique sont mélangés à la main dans un mortier ou mécaniquement à l'aide d'un mélangeur "TURBULA" de manière à obtenir une poudre aussi homogène que possible qui sera compactée par pressage selon la technique mise en oeuvre pour l'étude des matériaux. Comme pour ces derniers, les mesures ne sont pas effectuées sitôt le pressage terminé afin d'éliminer les phénomènes

.../...

de relaxation. Pour ce faire, ils sont conservés au préalable plusieurs jours sous vide.

VI.2.2. Mesure de la conductivité électronique des électrodes

La technique expérimentale utilisée est identique à celle mise en oeuvre au paragraphe précédent.

Dans un premier temps, afin de s'assurer que les contacts électrode-échantillon ne perturbent pas les mesures on a, sur deux pastilles d'un centimètre d'épaisseur constituées l'une de 80 % de tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone-1,4 et de 20 % de noir d'acétylène et l'autre de 50 % de tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone-1,4 et de 50 % de graphite tracé les courbes donnant la variation de potentiel ΔV aux bornes de l'échantillon lorsqu'il est traversé par un courant d'intensité variable (figure 14). Dans le domaine exploré, la relation entre tension et intensité est linéaire.

VI.2.2.1. Influence de la pression de pastillage sur la conductivité des électrodes

Les valeurs des conductivités mesurées à 20° C sur des pastilles ayant la même constitution mais préparées à des pressions de pastillage allant de 1 à 10 tonnes par cm^2 ont été portées à la figure 15 . L'échantillon étudié étant constitué de 50 % de chloranil et de 50 % de graphite, on constate que la conductivité varie de manière notable jusqu'à une pression sensiblement égale à 4 tonnes par cm^2, au-delà de cette valeur, elle demeure pratiquement constante. Ces variations de la conductivité électronique de la pastille avec la pression sont dues aux contacts intergranulaires au sein de l'électrode entre les phases solides. Ces contacts sont d'autant plus étroits et la conductivité d'autant plus élevée que la pression de pastillage est plus grande. Le phénomène est nettement moins marqué lorsque le

.../...

conducteur électronique est le noir d'acétylène où la conductivité électronique est pratiquement constante pour les pressions supérieures à 1 tonne par cm^2 et ceci même pour les électrodes dans lesquelles le pourcentage de conducteur électronique est faible (20 %).

L'accroissement de la conductivité électronique en fonction de la pression de pastillage s'effectue au détriment de la conductivité ionique. En effet, la pénétration de l'électrolyte dans l'espace intergranulaire de l'électrode est d'autant plus difficile et s'effectue d'autant plus lentement que l'électrode est plus compacte. Cet inconvénient peut être éliminé en conditionnant le conducteur électronique avant la réalisation de la pastille. Dans ces conditions, les protons se trouvent dans l'électrode avant l'équilibrage. Les pastilles étudiées seront préparées en définitive à une pression de 4 tonnes par cm^2.

VI.2.2.2. Influence du pourcentage de matière active sur la conductivité des électrodes

Il est important pour des motifs énergétiques de travailler sur des électrodes contenant des pourcentages aussi élevés que possible de matière active.

On a donc suivi à 20° C, les variations de la résistivité des échantillons en fonction du pourcentage de matière active. Les résultats obtenus en présence de graphite et de noir d'acétylène sont donnés à la figure 16 qui montre les variations du logarithme de la résistivité en fonction du pourcentage de matière active.

En présence de graphite, la résistivité des échantillons croît très rapidement avec le pourcentage de matière active, au-delà de 50 % la chute ohmique due à la conductivité électronique de l'électrode devient prohibitive pour une mise en oeuvre dans les générateurs secondaires.

.../...

Par contre, en présence de noir d'acétylène, la résistivité demeure inférieure à un ohm par cm même pour des pourcentages élevés de matière active(80 %).

Au vu de ces résultats, il apparaît que le noir d'acétylène est nettement mieux adapté à la réalisation d'électrodes de générateurs que le graphite.

VI.2.2.3. Influence de la température

Cette étude a été réalisée sur les échantillons qui en présence de graphite et de noir d'acétylène sont susceptibles de conduire aux performances énergétiques les plus élevées. La première pastille est constituée en quantité égale de chloranil et de noir d'acétylène, la seconde de 20 % de noir d'acétylène et de 80 % de chloranil. On constate que la résistivité de la pastille croît très rapidement lorsque la température décroît pour l'échantillon contenant le graphite, alors qu'elle demeure sensiblement constante en présence de noir d'acétylène, figure 17 et 18.

Cette dernière étude ne fait que corroborer les résultats précédents concernant l'intérêt tout particulier du noir d'acétylène dans l'étude énergétique envisagée.

VI.2.3. Mesure de la conductivité ionique

Comme indiqué au chapître précédent, les relevés ont été effectués par substitution à l'aide d'une cellule du type D. GUILLOU simplifié. On a ainsi déterminé à température ambiante et après équilibrage en milieu acide sulfurique normal, la résistance ionique d'un échantillon de 200 mg pressé à 4 tonnes par cm^2 constitué de

.../...

noir d'acétylène et de chloranil en proportions variables de 0 à 100 % (tableau XIX).

Il apparaît que la valeur des conductivités ioniques correspondantes qui est de l'ordre de $10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour 50 % de matière active augmente sensiblement avec le pourcentage de chloranil ce qui laisse supposer que l'électrolyte pénétre d'autant plus aisément dans l'électrode que le taux de noir d'acétylène y est plus faible. Nous avons vérifié cette hypothèse dosant en retour la quantité de protons ayant pénétré dans le volume interstitiel de l'électrode ; cette détermination étant effectuée pour les milieux d'équilibrage acide sulfurique normal et cinq fois normal. On constate (tableauXX) comme le laissaient prévoir les mesures de conductivité, que le nombre de protons présents au sein de l'électrode croît avec le pourcentage de matière active. Cette quantité a été d'autre part comparée à celle théoriquement nécessaire pour assurer la transformation électrochimique intégrale du composé oxydo-réducteur inclus dans l'électrode. Les résultats mettent en évidence que le nombre de protons présents dans l'électrode est toujours très largement supérieur à la quantité nécessaire à la réduction sauf en milieu acide sulfurique normal pour les pourcentages les plus élevés de matière active. En définitive, ces données démontrent que pour les électrodes proposées et les milieux acides les plus concentrés les limitations de capacités ne seront pas d'origine protonique. Il en sera de même pour les effets de polarisation (cf. chapîtres VII et VIII).

.../...

CHAPITRE VII

ETUDE DE COMPOSES ORGANIQUES ELECTROACTIFS SOLIDES PAR LE TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

L'investigation des modes opératoires permettant de déterminer les propriétés électrochimiques des composés électroactifs à l'état solide suppose le choix d'un matériau pouvant servir de support à l'étude entreprise. Compte tenu des résultats que nous avons obtenus lors d'essais préliminaires, les couples tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone-1,4/ tétrachloro-2,3,5,6 hydrobenzoquinone-1,4 et anthraquinone/hydroanthraquinone ont été retenus car ils semblent être réversibles à l'état solide en milieu acide.

Dans la première technique expérimentale on se propose de tracer les courbes représentant les variations de l'intensité de l'électrode définie au chapitre V lorsqu'on lui impose une variation linéaire de potentiel.

Le conducteur électronique utilisé sera soit du noir d'acétylène, soit du graphite. L'utilisation du graphite n'est rédhibitoire que pour la réalisation d'électrode de puissance.

VII.1. Etude électrochimique du conducteur électronique seul

VII.1.1. Domaine d'électroactivité

Le montage classique à trois électrodes ainsi que l'appareillage utilisé sont présentés figure 19 . Les mesures sont effectuées dans une cellule thermostatée à 25°C, le dégazage de la solution étant assurée par barbotage d'azote.

Le domaine d'électroactivité obtenu en milieu acide sulfurique normal sur électrode constituée de noir d'acétylène est donné figure 20 La difficulté de déterminer avec précision la surface réactionnelle de l'électrode ne nous permet pas d'utiliser comme variable la densité de courant grandeur conventionnelle. Aussi, afin que les courbes présentées soient significatives, nous préciserons les données relatives à la constitution de l'électrode : masse 300mg, diamètre 13mm, pression de pastillage 4 tonnes par cm^2. La vitesse de balayage est de 20mV par minute.

Les limites du domaine d'électroactivité sont dues à la réduction des protons d'une part et à l'oxydation du solvant d'autre part suivant les réactions :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$$

$$2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$$

Les potentiels électrochimiques correspondants s'expriment par :

$$E = 0,00 - 0,059\ pH$$

$$E = 1,23 - 0,059\ pH$$

si les pressions d'hydrogène et d'oxygène sont pris égales à 1 atmosphère. Sur électrode constituée de noir d'acétylène on note des surtensions importantes : le dégagement d'hydrogène apparaît aux environs de -0,70V (E.C.S) et l'oxydation du solvant à +1,30V (E.C.S).

VII.1.2. Courant résiduel, système de l'oxygène

L'électrode ayant une surface réactionnelle importante, le courant résiduel est élevé et l'intensité varie de manière considérable avec la vitesse de balayage. C'est ce qui apparaît à la figure 21 ou pour un domaine de potentiel limité compris entre 0 et + 200mV (E.C.S), on a tracé les courbes i = f(E) à différentes vitesses de balayage. On constate qu'aux

.../...

vitesses les plus élevées (1 volt par minute) l'intensité du courant résiduel atteint 7mA alors qu'à 5mV/mn elle demeure faible de l'ordre de 100 μ A.

Au cours du tracé des courbes intensité-potentiel après oxydation de l'eau à des intensités de plusieurs dizaines de milliampères, on peut au cours du balayage des potentiels en sens inverse voir apparaître à des potentiels voisins de +1,30 Volts la réduction de l'oxygène libéré lors de l'oxydation électrochimique du solvant et demeuré dans l'électrode. Cependant le plus souvent la réduction de l'oxygène adsorbé dans le conducteur électronique a lieu aux environs de +400mV (E.C.S) et correspond à la formation de l'eau oxygénée.

Plus généralement même en l'absence d'oxydation du solvant des pics apparaissent en réduction pour cette valeur de potentiel sur conducteur électronique seul figure 20 . Ils sont dus à la transformation électrochimique de l'oxygène adsorbé sur le graphite ou sur le noir d'acétylène, on a :

$$O^2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$$

Le potentiel normal de ce système est égal à +0,682V(E.N.H). L'importance de ces pics peut être minimisée par dégazage prolongé des solutions, cependant ils ne peuvent être entièrement éliminés.

Les résultats rapportés ci-dessus concernent le noir d'acétylène mais sont observés également en présence de graphite.

Cependant pour ce dernier matériau les pics de réduction de l'oxygène sont moindres ce qui facilitera l'étude des composés électroactifs dont les potentiels normaux sont voisins de celui du système oxygène/eau oxygénée.

.../...

VII.2. Etude électrochimique des composés électroactifs solides

VII.2.1. Allure générale des courbes

La réactivité électrochimique du composé organique inclus dans l'électrode se manifeste sur le tracé des courbes intensité-potentiel par des pics, l'un en oxydation, l'autre en réduction. L'aspect des courbes pour une même espèce chimique (tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone-1,4) et pour des conditions opératoires identiques, diffère notablement selon que le conducteur électronique entrant dans la constitution de l'électrode est du graphite ou du noir d'acétylène.

VII.2.1.1. Noir d'acétylène comme conducteur électronique

La figure 22 illustre le type de courbe obtenue pour une électrode de 300mg contenant 10mg de chloranil dans du noir d'acétylène en milieu acide sulfurique normal et pour une vitesse de balayage de 500 millivolts par minute. Lors du balayage des potentiels en oxydation et en réduction on obtient des pics d'intensité, le courant croit d'abord pour atteindre un maximum puis décroit jusqu'à une valeur sensiblement nulle. Le système de l'oxygène vient masquer le début du pic de réduction du chloranil. Les courbes obtenues sont stables et invariantes au cours des cycles successifs.

VII.2.1.2. Graphite comme conducteur électronique

Dans les mêmes conditions mais en prenant du graphite comme conducteur électronique, le courant en oxydation et en réduction passe comme précédemment par des valeurs maximales figure 24 mais décroit ensuite lentement.

Si le graphite est activé électrochimiquement par fonctionnement de l'électrode sur un des murs du solvant, la hauteur des pics est très notablement accrue sans cependant que le pseudo-palier de décroissance du courant soit supprimé.

.../...

Comme pour le noir d'acétylène les graphes obtenus sont invariants au cours des cycles successifs. Notons que la perturbation due au système de l'oxygène est moindre que pour le noir d'acétylène.

VII.2.1.3. Interprétation des courbes

Les courbes que nous venons de décrire présentent certaines analogies avec celles de la voltamétrie cyclique. Il n'est cependant pas possible d'appliquer à nos résultats la théorie et les relations mathématiques établies pour cette méthode. En effet en voltamétrie cyclique l'interprétation des courbes est basée sur l'existence de courant du à la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode, processus qui ne peut exister lorsque comme c'est le cas, les espèces étudiées sont à l'état solide.

Les phénomènes expliquant les pics ci-dessus sont vraisemblablement à rechercher dans le comportement électrochimiques des grains de matière active. En effet ceux-ci étant peu conducteurs la réaction électrochimique qui s'effectue sans limitation en périphérie ne peut entrer que difficilement à l'intérieur du grain. Cette limitation sera mise nettement en évidence par coulométrie à intensité constante. On obtient en effet lorsque les mesures sont effectuées en présence d'un milieu électrolytique où les deux formes électrochimiques du couple oxydo-réducteur sont insolubles des rendements de transformation de matière nettement inférieur à 100 % lorsque l'intensité est de quelques milliampères.

La détermination effectuée de manière similaire dans des conditions telles que la forme réduite soit soluble permet de réaliser des transformation pratiquement intégrales de la matière active présente dans l'électrode. Cet écart provient de ce que la forme réduite étant soluble passe en solution et cesse de constituer une gaine autour de la matière active, il devient ainsi possible d'atteindre l'intégralité de celle-ci. Ce phénomène fait intervenir la valeur de la conductivité intrinsèque électronique des composés organiques, mais aussi des données

.../...

relatives à la granulométrie la transformation électrochimique sera d'autant plus quantitative que les grains de matière active seront plus fins.

Compte tenu de la surface spécifique supérieure à celle du graphite, le noir d'acétylène permet de travailler sur de la matière active nettement plus divisée. Les inconvénients énoncés ci-dessus seront donc nettement plus accentués pour le graphite. Par ailleurs, l'excellente capacité d'adsorption du noir d'acétylène permet d'obtenir eu sein de l'électrode une concentration protonique suffisante pour qu'à la quantité de matière active utilisée dans la constitution d'électrode dans ce chapitre, il n'existe pas en milieu acide sulfurique normal de phénomène limitatif dû au transport protonique.

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels pour une gamme allant de 100 à 500mV par minute est illustrée par la figure 23 pour une électrode noir d'acétylène-chloranil et par la figure 24 pour une électrode graphite-chloranil.

Dans les deux cas la hauteur des pics croît avec la vitesse de balayage. Les valeurs des potentiels des maximums d'intensité observée en oxydation Ep,a et en réduction Ep,c sont portés pour les différentes vitesses de balayage dans le tableau XXI pour le noir d'acétylène et dans le tableau XXII pour le graphite. On constate dans les deux cas et contrairement aux résultats des études d'espèces solubles faites en voltamétrie cyclique, que le rapport $\frac{Ep,a - Ep,c}{V}$ ne demeure pas constant. L'écart de potentiel entre les maximums des pics n'est pas directement proportionnel à la vitesse de balayage, V.

Une étude quantitative du taux de conversion à partir de l'intégration de la surface des pics, n'a pu être effectuée tant du fait de l'interférence du système de l'oxygène que des valeurs importantes des courants résiduels relevés pour ces vitesses.

... / ...

Nous avons cependant, dans l'objectif d'utiliser cette méthode pour déterminer les capacités, tracé les courbes intensité-potentiel en utilisant des vitesses lentes de l'ordre du millivolt par minute, afin de minimiser les courants résiduels et de séparer les pics du chloranil et de l'oxygène tant en réduction qu'en oxydation. Sur la figure 25 sont présentées les courbes obtenues en milieu acide sulfurique N sur électrode de graphite-chloranil 10 % à différentes températures 0°C, 23°C, 53°C. Par ailleurs l'influence de la vitesse de balayage sur cette même électrode a été étudiée à la figure 26 . On constate au vu des résultats obtenus qu'il est possible en faisant varier la vitesse de balayage et la température de séparer les pics de l'oxygène et du chloranil en oxydation et en réduction, cette technique opératoire pourrait donc être développée sur le plan analytique pour l'analyse de produits solides oxydo-réducteurs dispersés dans une phase solide.

Dans le même ordre d'idée, sur l'anthraquinone, on a en milieu acide sulfurique 5N et à une vitesse de balayage de 500mV par minute pu détecter la présence de 7 μ g de composé figure 27 ce qui correspond à $3,3\ 10^{-8}$ mole d'anthraquinone.

VII.3. Détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide.

Les grandeurs électrochimiques caractéristiques des matériaux à envisager sont respectivement le potentiel électrochimique, la capacité oxydo-réductrice et enfin la réversibilité.

VII.3.1. Mesure de la capacité oxydo-réductrice

L'utilisation de cette méthode à la détermination de la capacité oxydo-réductrice, peut être envisagée à partir du tracé des courbes $i = f(E)$ à faible vitesse de balayage. Elle nécessite toujours l'intégration des courbes et est donc d'une application moins aisée que la coulométrie à intensité constante où la mesure du temps suffit.

.../...

Néanmoins à titre d'illustration, nous donnerons les résultats obtenus sur l'anthraquinone-9,10 qui par rapport au chloranil présente l'avantage d'avoir un potentiel nettement séparé de celui de l'oxygène. La famille des courbes intensité-potentiel figure 28 correspond à des vitesses de balayage de 2,10, 20 mV par minute pour lesquelles les courants résiduels sont faibles.

Les mesures ont porté sur des électrodes contenant 20 % de matière active en milieu acide sulfurique 5 N. Les taux de conversion limites sont respectivement de 70 %, 55 % et 42 % pour des vitesses de balayage de 2 mV/mn, 10 mV/mn et enfin 20 mV/mn. Dans les mêmes conditions en présence de noir d'acétylène les taux de conversion nettement améliorés sont de 97 %, 74 % et 60 %.

Cette méthode permet donc en présence de noir d'acétylène et à faible vitesse de balayage de mesurer les capacités oxydo-réductrices des composés solides.

VII.3.2. Mesures des potentiels électrochimiques caractéristiques des systèmes électrochimiques à l'état solide

La réaction électrochimique des matières actives solides étudiées en milieu acide correspondant à l'équation :

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2$$

le potentiel électrochimique à courant nul pour un tel système est donné par l'équation de NERNST :

$$E_{i=o} = E^o - \frac{RT}{F} \text{Log} \left|H^+\right| + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{|Q|}{|QH_2|}$$

cependant Q et QH_2 étant en phase solide et le nombre de protons échangés égal à celui des électrons, l'équation se simplifie et devient en milieu

.../...

acide :

$$E_{i=o} = E^o - 2{,}30 \frac{RT}{F} pH = \overline{E^o}$$

ou encore à température ambiante :

$$E_{i=o} = E^o - 0{,}06\ pH$$

Il s'ensuit que le potentiel pris par l'électrode à intensité nulle égal au potentiel normal apparent, est de plus indépendant de la quantité de matière se trouvant dans l'électrode sous forme oxydée et réduite.

C'est ce que nous avons tenté de vérifier en travaillant sur un échantillon contenant 20 % d'anthraquinone-9,10 en milieu acide sulfurique normal pour une vitesse de balayage de 50mV par minute. Les variations des pourcentages relatifs en forme oxydée et réduite dans l'électrode étant obtenues en maintenant constante l'une des bornes de potentiel et en faisant varier l'autre.

Plus précisément dans le cas de la figure 29 le potentiel de la borne la plus positive est fixée à +150mV (E.C.S) alors que celui de la plus négative diminue à l'issue de chaque balayage de 50mV. Le matériau de départ étant sous forme totalement oxydée le pourcentage de forme réduite dans l'électrode s'accroît à chaque cycle entraînant par conséquent une variation des quantités de matériau présent sous les deux formes électrochimiques dans l'électrode à courant nul avant réoxydation. On constate expérimentalement que le potentiel d'électrode à courant nul correspondant est constant et indépendant du rapport des pourcentages de matière active réduite et oxydée.

L'étude similaire réalisée en inversant la nature des bornes fixe et fluctuante, donne le faisceau de courbes de la figure 30 . Comme précédemment le potentiel à courant nul avant réduction demeure constant quelle que soit la vitesse de balayage.

On mesure ainsi le potentiel normal apparent du composé électroactif à l'état solide.

Pour obtenir une détermination du potentiel plus précise nous avons opéré selon la même technique de mesure en utilisant un domaine de balayage en potentiel moins étendu et en choisissant des bornes de balayage telles qu'à tout instant existe dans l'électrode la forme oxydée et réduite du système. A titre d'illustration, nous avons donné à la figure 31 les courbes obtenues en milieu acide sulfurique 5N sur électrode noir d'acétylène-chloranil à 20 %.

La présence des deux systèmes électrochimiques voisins de l'oxygène et du chloranil présente évidemment des difficultés pour la détermination expérimentale du potentiel de la matière active. En effet les potentiels caractéristiques des deux composés sont suffisamment proches pourqu'on ne puisse espèrer réaliser avec certitude la transformation électrochimique de l'un des systèmes seul. Dans ces conditions en phase solide lors d'un cycle, le potentiel pris par l'électrode sera celui du système électrochimique dont le potentiel est le plus élevé lorsque l'intensité d'anodique deviendra cathodique et inversement pour le deuxième passage par la valeur nulle de l'intensité.

Le potentiel à intensité nulle pour le système de l'oxygène est donné par

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \text{ Log } \frac{\left|H^+\right|^2}{\left|H_2O_2\right|}$$

la pression d'oxygène étant prise égale à 1 atmosphère.

Ce potentiel dépend donc à la fois de l'acidité du milieu électrolytique comme pour la matière active, mais aussi de la concentration en eau oxygénée, il varie donc avec la concentration de la forme réduite alors qu'à l'état solide il demeure invariant comme nous venons de le voir.

.../...

Des domaines de potentiel variables ont été explorés à vitesse constante de balayage. Les valeurs de potentiel à intensité nulle obtenue lors du tracé des cycles sont portés sur la figure 32 . On constate que le potentiel le plus faible demeure constant alors que le second varie. Il est possible d'en conclure que la première valeur caractérise le système du chloranil et la seconde celui de l'oxygène.

Dans ces conditions on relève un potentiel du chloranil en milieu H_2SO_4 N égal à +394mV (E.C.S), valeur qui permet d'interpréter les résultats de U. ALT, H. BINDER, A. KOHLING , C. SANDSTEDE /16/ qui ont mis en évidence la possibilité de régénérer une électrode constituée de chloranil par le système de l'oxygène (+0,436 E.C.S). Néanmoins la valeur relevée s'écarte notablement de celle donnée par la bibliographie en milieu hydroalcoolique (+0,467 E.C.S).

VII.3.3. Rapidité et réversibilité des systèmes

Le tracé de la courbe de la figure 31 met bien en évidence la rapidité du système. Sa réversibilité est prouvée par la stabilisation des cycles qui deviennent stationnaires au bout de quelques balayages.

.../...

CHAPITRE VIII

ETUDE EN REGIME INTENTIOSTATIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES SOLIDES

Dans cette méthode on trace le graphe des variations de potentiel E pris par l'électrode de travail en fonction de son taux de conversion Q exprimé en coulombs par gramme, la transformation électrochimique de la matière active contenue est réalisée par passage d'un courant d'intensité constante. Par simple inversion du sens de passage du courant on peut changer la nature de la transformation électrochimique.

Le potentiel pris par l'électrode est imposé par le système électrochimique pour lequel existe au sein de l'électrode ou dans la solution les formes oxydées ou réduites. Lorsque la transformation de l'une des formes du couple est terminée, le potentiel est donné par un autre système électrochimique (qui peut correspondre à l'oxydation ou à la réduction du solvant). Il s'ensuit généralement une variation brusque de potentiel.

Le but essentiel de ce chapître étant comme pour le précédent, l'étude approfondie de la méthode intentiostatique nous utiliseront comme matériau support le chloranil pour les raisons déjà indiquées.

VIII.1. Choix du conducteur électronique

L'allure des courbes E = f(Q) où E représente le potentiel de l'électrode et Q le taux de conversion dépend entre autre de la nature du conducteur électronique.

Nous avons relevé les courbes concernant des échantillons contenant des quantités égales de conducteur électronique (200 mg) et de chloranil (50 mg) à une intensité de 4 mA en milieu acide sulfurique normal. Le conducteur électronique étant soit du graphite,

.../...

soit du noir d'acétylène.

En présence de noir d'acétylène, les courbes de la figure 33 présentent tant en oxydation qu'en réduction des paliers sensiblement horizontaux alors que pour celles (courbes bb') où le graphite est utilisé dans l'électrode il existe une pente importante tout au long de la transformation électrochimique. De plus, les taux de conversion obtenus dans le deuxième cas sont nettement inférieurs. On obtient en effet, pour le graphite 50 coulombs par gramme de matière active et 648 coulombs par gramme de chloranil dans le noir d'acétylène ce qui correspond à des pourcentages de conversion respectivement égaux à 6,4 % et 82 %.

Ces différences de réactivité pour les deux types d'électrodes ont déjà été observées lors du tracé des courbes i = f(E) et sont dues essentiellement à la différence de surface spécifique des deux conducteurs électroniques. Les disparités entre les courbes sont d'ailleurs d'autant plus marquées que l'intensité choisie sera plus élevée.

Le choix du noir d'acétylène de préférence au graphite comme conducteur électronique s'impose donc pour l'étude fondamentale des matières actives. Il en est de même pour la réalisation des électrodes de générateurs électrochimiques où l'obtention d'une force électromotrice quasi-constante en cours de décharge est l'une des qualités requises pour un accumulateur.

VIII.2. Etude électrochimique du conducteur électronique seul

On a tout comme lors de l'étude en régime potentiostatique déterminé le domaine d'électroactivité sur noir d'acétylène. L'étendue de ce domaine dépend de la valeur de l'intensité imposée. En milieu acide sulfurique normal, pour une intensité de 1 mA par cm^2 de surface apparente, la réduction des protons apparaît à - 0,75 V(E.C.S.) et l'oxydation de l'eau à + 1,30 V(E.C.S.). Ces valeurs recoupent celles mesurées lors du tracé des courbes i = f(E). On note toutefois que l'étendue du domaine d'électroactivité s'accroît avec la teneur de l'électrode en matière active organique.

.../...

Outre la détermination du domaine d'électroactivité, le tracé de ces courbes offre la possibilité de mesurer la quantité de coulombs nécessaire à la transformation électrochimique de l'oxygène adsorbée dans l'électrode. On constate que pour un échantillon de noir d'acétylène et à une intensité de 1 mA, la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon et qui peut être réduite électrochimiquement correspond seulement à 0,9 coulomb par gramme de noir d'acétylène. L'oxygène sera donc sans influence notable sur la détermination de la capacité oxydo-réductrice des composés électroactifs retenus, les valeurs expérimentales mesurées étant dans la plupart des cas supérieures à 100 coulombs par gramme. Il demeure cependant nécessaire tout au long de la mesure d'assurer dans la solution électrolytique un barbottage d'azote.

VIII.3. Détermination des caractéristiques électrochimiques des matériaux à l'état solide, à partir du tracé des courbes E = f (Q)

VIII.3.1. Potentiel normal de la matière active solide

Lorsque les deux formes du système électrochimique sont des matériaux solides, l'équation de NERNST donnant les potentiels à intensité nulle se simplifie par rapport à ce qu'elle est en solution (cf. chap. VII) , et s'écrit :

$$E_{i=o} = E^{o} - 0,059\ pH$$

.../...

Le potentiel mesuré à courant nul est par conséquent égal au potentiel normal apparent. Cependant, le potentiel E relevé lors du tracé des courbes E = f (Q) pour une électrode traversée par un courant i diffère de la valeur de $\overline{E^o}$ du fait de l'existence de polarisations et en particulier de chutes ohmiques. Il faut noter que la valeur prise par l'électrode ne sera caractéristique que si l'échantillon du composé a subi une conversion partielle permettant d'avoir à l'état solide en présence les formes oxydée et réduite du système électrochimique étudié. Le potentiel à courant nul mesuré avant passage de courant c'est-à-dire lorsque la matière active est uniquement sous l'une des formes oxydo-réductrices est un potentiel mixte mal défini.

La figure 34 représente les résultats obtenus sur une électrode de 300 mg contenant 20 % de matière active (chloranil) en milieu acide sulfurique normal en utilisant le mode opératoire suivant : réduction à une intensité de 100 μ A pendant huit heures, stabilisation des potentiels, puis réoxydation à 100 μ A pendant quatre heures et enfin à nouveau stabilisation. Les potentiels d'électrodes mesurés après stabilisation sont respectivement égaux à :

$$E_{red} = + 393 \text{ mV(E.C.S)} \quad , \quad E_{ox} = + 396 \text{ mV(E.C.S)}$$

.../...

Cette méthode permet d'obtenir le potentiel pris par l'électrode contenant du chloranil en milieu acide sulfurique normal.

Par ailleurs, le potentiel d'électrode à courant nul après stabilisation a été mesuré pour différentes valeurs du taux de conversion de l'électrode qui correspondent à des proportions variables de matériau sous forme oxydée et réduite. Les valeurs de potentiel relevées demeurent constantes à $\pm$ 2 mV en présence du noir d'acétylène jusqu'à des taux de conversion de 95 %.

VIII.3.2. Détermination de la capacité oxydo-réductrice

Dans la méthode intentiostatique, la transformation électrochimique s'effectuant à courant constant, les quantités de coulombs de conversion sont données par la relation $q = it$. La fin de l'oxydation ou de la réduction de la matière est mise en évidence par une brusque variation du potentiel d'électrode.

Dans un premier temps, nous allons pour une électrode de masse globale donnée, déterminé la valeur des capacités en fonction des pourcentages relatifs de matière active et de conducteur électronique ; le pourcentage maximum envisageable permettant la réalisation mécanique d'électrodes étant de l'ordre de 80 %.

On verra ensuite comment la valeur de la capacité obtenue expérimentalement dépend de facteurs telles que l'intensité de conversion, la température et l'acidité du milieu électrolytique.

Il sera enfin possible à partir de ces résultats de déduire indépendamment de toute notion de rendement énergétique massique d'électrode, les conditions opératoires les mieux appropriées à la détermination quantitative des propriétés des composés organiques électroactifs solides.

.../...

On constate que les capacités mesurées sont d'autant plus proches des capacités théoriques que l'intensité est plus faible. Nous montrerons d'ailleurs que dans certaines conditions opératoires définies au paragraphe VIII.3.2.3 il sera possible d'atteindre des taux limites de conversion voisins de 100 %.

Les capacités oxydo-réductrices des accumulateurs conventionnels à matière active minérale variant notablement avec la température, nous avons dans un second temps étudié l'influence de ce paramètre. Rappelons en particulier qu'une diminution de température de 15 °C entre 27 °C et 12 °C provoque une variation de capacité de l'accumulateur au plomb de 50 % /44/.

L'influence en milieu acide sulfurique normal de la température entre 0 °C et 60 °C sur la capacité oxydo-réductrice a été relevée pour des échantillons contenant respectivement 20 % et 50 % de chloranil. Les résultats sont présentés aux figures 35 et 36 pour des valeurs de l'intensité respectivement de 4, 8, 20 mA.
On observe que pratiquement dans toute la gamme de température la capacité diminue sensiblement linéairement avec celle-ci, la pente étant de 1,72 coulombs par gramme et par degré pour l'échantillon à 20 % de chloranil et de 4,4 coulombs par gramme et par degré pour celui à 50 % de matière active. Cette linéarité est d'autant mieux respectée que le courant de conversion est faible. En particulier pour l'électrode à 50 % de composé électroactif, la variation de la capacité est plus importante avec la température si l'intensité est de 20 mA.

Le calcul effectué en utilisant comme variable non pas la capacité en coulombs par gramme d'électrode, mais en coulombs par gramme de matière active permet de constater que pour les deux échantillons choisis les pentes sont sensiblement identiques et égales respectivement à 8,6 et 8,8 coulombs par gramme de matière active et par degré. Ce qui laisse donc supposer que les variations de capacité observées avec la température sont essentiellement liées aux propriétés des grains de matière active.

.../...

Enfin en dernier lieu, pour l'échantillon précédent contenant 50 % de chloranil, nous avons étudié la variation de la capacité avec la température en milieu acide sulfurique 5 N. Les résultats obtenus sont quasi-identiques à ceux relevés en milieu acide sulfurique normal. Les capacités obtenues pour ces deux valeurs de l'acidité sont portées sur la figure 36 .

Cette concordance des valeurs n'a rien d'étonnant compte tenu des données du chapître VI où il apparaît en effet que pour des échantillons à 20 % et 50 % de chloranil et en milieu acide sulfurique normal, la pénétration des protons dans l'électrode lors de l'équilibrage de celle-ci avec la solution est suffisante pour assurer tout l'apport protonique nécessaire à la conversion de l'électrode.

Par contre pour l'échantillon contenant 80 % de composé électroactif, la quantité de protons présents dans l'électrode est insuffisante pour assurer la transformation intégrale de la matière active.

Le tableau ci-après fait apparaître que pour cet échantillon, l'acidité influe sur les valeurs de la capacité qui augmente avec la concentration en protons de l'électrolyte.

	4 mA	8 mA	20 mA
Capacité (H_2SO_4N)	340	304	254
Capacité ($H_2SO_4$5N)	418	392	341

.../...

VIII.3.2.1. Capacité oxydo-réductrice massique d'électrodes. Influence du pourcentage de matière active dans l'électrode

La capacité massique à mesurer correspond à la quantité de coulombs susceptible de restituer l'électrode, elle sera exprimée en coulombs par gramme d'électrode et non de matière active. Le conducteur électronique indispensable à la réalisation de l'électrode n'étant pas énergétique, son pourcentage devra être aussi faible que possible.

A 25° C et en milieu acide sulfurique normal, les capacités oxydo-réductrices de différentes électrodes utilisant le noir d'acétylène comme conducteur électronique et contenant des pourcentages en masse variables de chloranil : 4 %, 11 %, 20 %, 50 %, 80 % ont été mesurées. Les résultats obtenus sur une électrode de masse globale de 300 mg et pour une intensité de 4 mA sont présentés à la figure 37 Les variables choisies sont d'une part, le pourcentage de matière active et d'autre part, la capacité en coulombs par gramme d'électrode. Les capacités données sont celles obtenues à l'issue de plusieurs cycles de charge et de décharge lorsque les valeurs sont stabilisées. Il en sera de même pour toutes les déterminations suivantes. Cette stabilisation confirme d'une part, la réversibilité électrochimique à l'état solide du couple tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone-1,4 et tétrachloro-2,3,5,6 hydrobenzoquinone-1,4 et d'autre part, la conservation des sites réactionnels de l'électrode accessibles en charge et en décharge.

On constate que c'est pour les pourcentages les plus importants de matière active que la capacité est la plus élevée. Celle-ci est de 361 coulombs par gramme pour une électrode contenant 80 % de matière active. Cependant, on observe que le taux de conversion limite défini comme étant le rapport de la capacité massique obtenue expérimentalement à la capacité théorique décroît au fur et à mesure que le pourcentage des matières actives augmente (tableau ci-après).

.../...

% de matière active	4	11	20	50	80
Taux de conversion limite	88,1	86,0	82,8	68,6	54,2

VIII.3.2.2. Influence de paramètres physiques et physico-chimiques sur la capacité massique d'électrodes

L'influence de l'intensité du courant de conversion sur la capacité oxydo-réductrice a tout d'abord été étudiée en utilisant des électrodes contenant les pourcentages de chloranil cités précédemment et en milieu acide sulfurique normal.,

Les capacités oxydo-réductrices pour des intensités de 2 mA, 4 mA, 8 mA, 20 mA sont présentées dans le tableau ci-dessous. On a en outre donné les valeurs des capacités théoriques pour des transformations totales de la matière active dans l'électrode, l'unité de capacité choisie étant le coulomb par gramme d'électrode.

	4 %	11 %	20 %	50 %	80 %
Capacité théorique	31,3	86	157	392	627
Capacité à i = 2 mA	29,1	79	136	294	361
Capacité à i = 4 mA	27,6	74	130	269	340
Capacité à i = 8 mA	26,8	71	125	253	304
Capacité à i = 20 mA	26,0	70	120	200	254

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus quant à la valeur de la capacité dans différentes conditions montre que les électrodes de générateurs susceptibles d'être mis en oeuvre ont des taux de conversion limites inférieurs à 1. Ce phénomène est du aux propriétés des grains de matière active, leur conversion électrochimique impliquant l'apport d'électrons et de protons au travers de la matière active périphérique déjà transformée.

VIII.3.2.3. Détermination des capacités oxydo-réductrices intrinsèques des composés organiques électroactifs. Application à l'analyse quantitative

S'agissant de déterminer les capacités intrinsèques des produits, les résultats seront exprimés en coulombs par gramme de matière active.

La figure 38 présente les variations de cette capacité à différentes intensités pour des pourcentages variables de matière active dans l'électrode. Il apparaît nettement que la quantité de matière active transformée croît avec le pourcentage de conducteur électronique dans l'échantillon.

Ceci provient du fait que la réaction électrochimique de conversion nécessite en réduction un contact triple : proton, électron, matière active. Ce contact s'établit pour les phases solides entre les surfaces externes des grains de conducteur électronique et de matière active. Bien que la surface spécifique du noir d'acétylène soit élevée et que l'on réalise des mélanges aussi homogènes que possible, lorsque le pourcentage de conducteur électronique décroît, le nombre de sites réactionnels où existe le contact triple diminue et donc la quantité de matière qui peut être électrochimiquement transformée.

Outre le pourcentage de conducteur électronique, l'intensité de conversion influe sur la valeur des capacités, celles-ci sont d'autant plus proches de la valeur théorique que l'intensité est plus faible.

.../...

Sur l'échantillon au pourcentage le plus élevé de conducteur électronique, on a à température ambiante et en milieu acide sulfurique normal mesuré les taux limites de conversion pour des intensités allant de 100 μ A à 2.000 μ A.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

INTENSITE	100 μA	200 μA	500 μA	1 mA	2 mA
Capacité en cb/g de matière active	765	756	748	743	738
Valeur théorique = 784 cb/g					

On constate que pour l'intensité la plus faible les capacités expérimentale et théorique sont respectivement de 765 et 784 coulombs par gramme de matière active, soit donc un pourcentage de matière active transformée de 97 %.

La détermination des capacités oxydo-réductrices des composés électroactifs insolubles dans le milieu électrolytique est donc possible en utilisant l'électrode proposée à faible proportion de matière active et sous faible intensité. D'autre part, sur le plan analytique, le mode opératoire choisi permetde mettre en évidence qualitativement la présence d'un composé électroactif solide dans un échantillon par la mesure du potentiel à intensité nulle et de déterminer sa teneur par la capacité oxydo-réductrice.

A titre indicatif, notons que lors d'essais effectués à pH = 7 sur le chloranil avec la structure d'électrode proposée, il a été possible d'obtenir des capacités expérimentales égales à la capacité

.../...

théorique même en utilisant des intensités de plusieurs milliampères. Dans ces conditions, la forme réduite étant soluble dans le milieu électrolytique, la périphérie des grains transformés passant en solution permet la pénétration de la réaction électrochimique jusqu'à transformation intégrale du grain. Cette difficulté de pénétration est à l'origine de la nécessité de travailler à courant faible lorsque les deux formes électrochimiques des couples oxydo-réducteurs sont insolubles.

VIII.4. Etude de l'irréversibilité des électrodes de générateur

Pour une électrode de masse globale déterminée, la capacité massique maximale est obtenue aux pourcentages de matière active les plus élevés. Pourcentage limité à 80 %, valeur au-delà de laquelle la réalisation pratique d'une électrode homogène est rendue difficile.

Cependant, la capacité comme indiqué précédemment, ne constitue pas la seule variable permettant de caractériser énergétiquement un matériau, une autre donnée intervient: le potentiel d'électrode qui, du fait de l'irréversibilité, s'écarte du potentiel à courant nul au fur et à mesure de la conversion. Il importe donc d'optimiser la puissance massique de l'électrode, celle-ci étant calculée comme au chapître II en envisageant un générateur fictif dont le matériau électroactif étudié (le chloranil) constitue la cathode et le système électrochimique de l'eau supposé de masse nulle l'anode. Si le potentiel d'électrode E_c demeure constant, la puissance du générateur fictif est simplement égale au produit :

$$P = \Delta E \,.\, C = E_c \,.\, C$$

Dans le cas où le potentiel varie avec le taux de décharge, cette puissance s'obtient par l'intégrale suivante :

$$P_{wh/kg} = \int_0^C E_c\,(q)\,dq$$

où q représente la quantité d'électricité débitée par unité de masse d'électrode.

.../...

Le potentiel pris par une électrode du type étudié étant quasi-linéaire comme montrée sur la figure 39 où sont représentées les variations de potentiel au cours d'un cycle, il est possible d'exprimer simplement la puissance massique d'électrode par :

$$P_{wh/kg} = (E_c)_{1/2} \quad C$$

où $(E_c)_{1/2}$ représente le potentiel de demi-décharge. Celui-ci diffère d'autant plus de la valeur à courant nul que l'irréversibilité de l'électrode est plus grande.

Cette grandeur dépend de nombreux paramètres que nous allons envisager successivement : le pourcentage de matière active, l'acidité du milieu électrolytique, l'intensité de transformation et enfin la température.

VIII.4.1. Influence du pourcentage de matière active sur l'irréversibilité de l'électrode

A température constante et en milieu acide sulfurique normal, le potentiel de l'électrode $(E_c)_{1/2}$ a été mesuré pour différents pourcentages de matière active. L'intensité traversant l'échantillon étant de 4 mA; dans le tableau ci-dessous sont représentées outre, la valeur du potentiel $(E_c)_{1/2}$ celle de l'irréversibilité $\delta' E$ à mi-décharge, la capacité de l'électrode ainsi que les puissances massiques, expérimentales et théoriques :

	$(E_c)_{1/2}$ mV	$[\delta' E]_{mV}$	C ah/kg	$P^{exp}_{wh/kg}$	$P^{th}_{wh/kg}$
11 %	355	39	20,5	7,2	9,41
50 %	260	134	74,7	19,4	42,86
80 %	220	174	94,4	20,7	68,64

.../...

Il apparaît finalement que comme la capacité, la puissance maximale d'électrode est obtenue pour l'échantillon qui contient le plus de matière active. Il faut cependant noter que dans les conditions opératoires que nous avons précisées, l'irréversibilité de l'électrode est importante.

VIII.4.2. Influence de l'acidité du milieu électrolytique sur l'irréversibilité des électrodes

On a précédemment établi que la quantité de protons au sein de l'électrode à l'issue de l'équilibrage en présence de la solution électrolytique est suffisante pour permettre la transformation intégrale de la matière active sans apport extérieur. Cependant, du fait de la consommation des protons lors de la réduction, l'acidité au sein de l'électrode diminue faisant apparaître une polarisation de concentration. Ce phénomène sera d'autant moins important que la concentration protonique initiale au sein de l'électrode sera plus élevée c'est-à-dire que la solution électrolytique sera plus acide. Les chutes ohmiques dans l'électrode seront de même diminuées quand l'acidité de la solution augmente.

Les résultats expérimentaux confirment bien que l'irréversibilité est moindre en milieu acide concentré. Plus précisément, pour un échantillon de 50 % de matière active dans le noir d'acétylène et pour un courant de 4 mA, l'irréversibilité est de 134 mV en milieu acide sulfurique normal et de 26 mV pour une solution de concentration en acide 5 fois normal.

Remarque : Devant les résultats médiocres obtenus en présence de graphite comme conducteur électronique tant en milieu H_2SO_4 5N qu'en milieu H_2SO_4 N, on a à titre expérimental cherché à améliorer les caractéristiques énergétiques de cette électrode. La limitation des performances étant d'orgine protonique, on a envisagé l'addition de résine échangeuse d'ions sous forme H^+ à l'électrode. Celle-ci étant séparée du milieu électrolytique par une membrane échangeuse d'ions sous forme H^+ ayant une résistance de 2 $\Omega\,cm^2$, afin d'éviter la dispersion de

.../...

l'électrode lors du gonflement de la résine. Les résultats obtenus mettent en évidence une amélioration importante de la capacité, qui par exemple pour une intensité de 1 mA est multipliée par un facteur 4. Cependant, l'irréversibilité croît très vite avec les courants de décharge comme le montre la figure 40.

VIII.4.3. Electrodes de puissances optimisées

Il apparaît à l'issue de cette étude que l'électrode optimisée sur le plan énergétique sera constituée d'environ 80 % de matière active agglomérée et compactéeavec du noir d'acétylène fonctionnant à température si possible élevée en milieu acide sulfurique concentré.

A 62 °C, les courbes de charge et de décharge obtenues avec une telle électrode sont données figure 41 , les intensités de conversion étant égales à 4, 8, 20 mA. Dans le tableau ci-dessous on a donné pour les différentes intensités, le potentiel de demi-décharge, l'irréversibilité de l'électrode, la capacité massique et les puissances massiques expérimentales et théoriques de l'électrode :

	$(E_c)_{1/2}$	$[\delta' E]_{mV}$	$C_{ah/kg}$	$P^{exp}_{wh/kg}$	$P^{th}_{wh/kg}$
4 mA	405	19	116,1	47,04	73,87
8 mA	360	64	108,8	39,1	73,87
20 mA	295	129	94,7	27,9	73,87

.../...

CHAPITRE IX

ETUDE DES MATERIAUX ORGANIQUES SELECTIONNES

Les possibilités des modes opératoires proposés pour l'étude des propriétés oxydo-réductrices des composés solides étant établies, nous les utiliserons pour mesurer les caractéristiques électrochimiques des matières actives sélectionnées au chapître IV. Cependant, le but de notre travail étant essentiellement d'ordre énergétique, un examen systématique des propriétés électrochimiques des composés ne sera entrepris que s'il s'avère que celles-ci sont compatibles avec leur mise en oeuvre comme matière active de générateur secondaire.

IX.1. Matériaux anodiques

IX.1.1. Diphénoquinones

Du fait de leur solubilité les diphénoquinones non substituées ne présentent pas d'intérêt énergétique.

Les substituants choisis pour l'insolubilisation doivent en outre si possible accroître le potentiel normal caractéristique de la diphénoquinone afin de compenser l'augmentation de masse due à la substitution. Le choix dans ces conditions se limite presque exclusivement aux substituants halogénés et plus précisément aux groupements - Cl . L'octachlorodiphénoquinone a été préparée, cependant son étude électrochimique s'est avérée impossible à l'état solide du fait d'une absence de réactivité qui peut avoir pour origine les propriétés isolantes du matériau. La substitution par d'autres

.../...

groupements tels que $-CH_3$, $-C_2H_5$ n'a pas permis d'insolubiliser le matériau et les composés sont de plus instables.

IX.1.2. Benzoquinones-1,2

Comme indiqué au chapître III, le choix a porté sur le dérivé tétrachloré de la benzoquinone-1,2, l'étude électrochimique étant effectuée en régime potentiostatique et intentiostatique pour une électrode noir d'acétylène-benzoquinone à 20 % de matière active et pour un milieu électrolytique acide sulfurique 5 N. Les résultats obtenus quant au tracé des courbes intensité-potentiel (2 mV par minute) et aux courbes de charge et de décharge intentiostatique (1 mA) figures 42 et 43 font apparaître un potentiel oxydo-réducteur supérieur à celui de la benzoquinone et une instabilité qui se manifeste par une évolution progressive de la nature du matériau au cours des cycles de transformation. La dégradation du composé aboutissant à la formation d'un composé électroactif réversible dont le potentiel est similaire à celui donné par les benzoquinones-1,4.

IX.1.3. Benzoquinones-1,4

L'étude approfondie de la tétrachloro benzoquinone-1,4 a été effectuée et les résultats présentés dans les chapîtres VII et VIII.Ce matériau présente un intérêt certain.

IX.1.4. Polychélates

Les polychélates ont été proposés au vue de leurs propriétés électriques. Toutefois, l'ordre de grandeur de la conductivité électronique intrinsèque de ces matériaux n'est pas suffisante pour éviter l'ajout de conducteur électronique dans les électrodes.

.../...

IX.1.4.1. Préparation des produits

Les composés à étudier ont été préparés selon deux techniques. Dans la première /57/ la synthèse s'effectue à l'interface de deux phases liquides non miscibles constituées l'une d'un milieu aqueux contenant le cation métallique, l'autre d'un solvant organique (chloroforme, benzène) où est dissout le composé organique.
Dans la seconde technique /58/ on part de l'acétylacétonate du cation métallique, le polychélate est obtenu par fusion de ce sel métallique avec le coordinat organique. La purification dans les deux cas est réalisée par lavage au chloroforme dans un SOXHLET ou KUMAGAWA.

IX.1.4.2. Etude électrochimique des polychélates

La réactivité électrochimique de ce polymère peut être due soit au coordinat organique soit au cation métallique.

On a étudié électrochimiquement les polychélates Cu^{2+} et Fe^{3+} Quinizarine en présence de 80 % de noir d'acétylène et en milieu acide sulfurique normal. Les courbes en régime intentiostatique sont présentées figure 44 et 45. L'allure des courbes varie avec la nature du cation métallique ce qui laisse supposer que la réactivité est due à l'espèce minérale. Par ailleurs, le potentiel pris par l'électrode ne demeure pas stable au cours des réactions de charge et de décharge mais varie avec le taux de conversion, phénomène rencontré habituellement en présence de polymère. Dans ce cas, en effet, l'interaction entre les différents groupes électroactifs entraîne une variation du potentiel oxydo-réducteur au fur et à mesure de la transformation.

D'un intérêt limité déjà du fait de ces variations de potentiel, les polychélates perdent toute possibilité d'application par leur manque de stabilité car la capacité diminue au fur et à

.../...

mesure des cycles. Ce phénomène étant du probablement au fait que la chélation n'est acquise que pour une des formes oxydo-réductrices du cation et que lors du passage sous la forme antagoniste non chélatée, l'espèce quitte l'électrode.

IX.2. Matériaux cathodiques

L'étude à porté sur le seul composé retenu en tant que matériau cathodique : l'anthraquinone-9,10.

IX.2.1. Etude de l'anthraquinone-9,10 en régime potentiostatique

Selon le mode opératoire proposé au chapître VII.3.2, on a déterminé à température ambiante et en milieu acide sulfurique normal le potentiel de l'anthraquinone-9,10. Les valeurs relevées sont comprises dans le domaine - 164 , - 172 mV(E.C.S). L'hystérisis apparaît donc être de l'ordre de 8 mV.

Les résultats concernant la détermination de la capacité à partir du tracé des courbes i = f (E) à des vitesses de balayage de 2, 10, 20 mV par minute a été effectuée en présence de graphite et de noir d'acétylène, les valeurs obtenues ont été précisées au chapître VII.3.1.

Rappelons que dans les meilleures des conditions la capacité trouvée expérimentalement est égale à 97 % de la valeur théorique. L'absence de l'influence des pourcentages relatifs du composé sous forme oxydée et réduite sur le potentiel pris par l'électrode à intensité nulle a par ailleurs été mise en évidence sur l'anthraquinone-9,10.

.../...

La stabilité des courbes obtenues au cours des cycles successifs a prouvé la bonne réversibilité du système électrochimique.

IX.2.2. Etude de l'anthraquinone-9,10 en régime intentiostatique

La valeur de potentiel à intensité nulle prise par l'électrode contenant de l'anthraquinone-9,10 en régime intentiostatique à l'issue de la réduction et de l'oxydation partielle de l'électrode sont respectivement de :

$$E^{o}_{red/E.C.S} = -172 \text{ mV} \qquad E^{o}_{ox/E.C.S} = -168 \text{ mV}$$

ANTHRAQUINONE	INTENSITE	CAPACITE	
		EXPERIMENTALE	THEORIQUE
20 %	2 mA	146	185,6
40 %	2 mA	280	368
50 %	2 mA	340	463
60 %	2 mA	364	556
80 %	2 mA	382	742

La capacité en coulomb par gramme d'électrode pour des échantillons à pourcentages variables de matière active et de composé électroactif en milieu acide sulfurique normal et pour une intensité de 2 mA sont données dans le tableau ci-dessus.

.../...

L'influence de la température sur la capacité oxydo-réductrice a été enfin déterminée à 1 mA en milieu H_2SO_4 normal sur une électrode contenant 50 % de matière active. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

TEMPERATURE ° C	CAPACITE Cb/g d'électrode	
	Expérimentale	Théorique
1	292	463
21	366	463
41	425	463
60	444	463

L'anthraquinone présente des caractéristiques électrochimiques sensiblement similaires à celles du chloranil. Nous disposons ainsi de deux matériaux susceptibles de constituer l'anode et la cathode d'un générateur électrochimique secondaire à matière active organique. Les performances théoriques d'un tel générateur sont :

f.e.m = 0,566 V

Puissance massique= 66,8 wh/kg

Des accumulateurs utilisant ces matériaux ont été testés par les laboratoires de La Compagnie Industrielle des Piles Electriques (C.I.P.E.L). Nous donnerons très succinctement des

.../...

éléments caractéristiques de l'un des prototypes étudiés.
La surface apparente d'électrode est de 8 cm^2, contient 1,6 g d'agglomérat à 50 % de matière active et 50 % de noir d'acétylène, le milieu électrolytique étant normal en acide sulfurique.
L'intensité lors de la charge et de la décharge est de 5 mA par cm^2.
Les courbes caractéristiques de décharge sont présentées à la figure 46 . Après un nombre variable de cycles, on constate que la tension varie faiblement au cours des cycles et demeure sensiblement voisine de + 0,47 V. La capacité évolue lentement à la suite des cycles successifs.

.../...

CONCLUSION

En conclusion le présent travail consacré à l'étude fondamentale des systèmes électrochimiques susceptibles d'entrer dans la constitution d'électrodes de générateurs secondaires et pour lesquels les formes oxydées et réduites sont insolubles dans le milieu électrolytique, aura permis en premier lieu de proposer par transposition des méthodes potentiostatiques et intentiostatiques utilisées en solution des modes opératoires permettant de déterminer les propriétés oxydo-réductrices de solides. Ces méthodes seront applicables de manière plus générale à l'étude de tout composé électroactif solide.

Il aura en second lieu conduit à développer une méthodologie qui une fois le solvant choisi permet de sélectionner les composés électroactifs à étudier en partant tout d'abord des résultats obtenus en solution sur les composés organiques et en prenant en considération ensuite les puissances énergétiques massiques des matières actives, leur possibilité d'insolubilisation et leurs propriétés électriques.

Son application en milieu aqueux nous a amené à envisager successivement les dérivés ortho et para benzoquinones substituées, les diphénoquinones, les anthraquinones et les polychélates et à proposer en définitive après optimisation des électrodes un nouveau convertisseur électrochimique utilisant comme matière active en milieu acide le tétrachloro-2,3,5,6 benzoquinone et l'anthraquinone-9,10.

.../...

L'étude approfondie des propriétés oxydo-réductrices à l'état solide de ces composés à l'aide des méthodes électrochimiques que nous avons été amenés à proposer et à mettre au point a été effectuée, elles permettent de relever la capacité oxydo-réductrice, le potentiel caractéristique des systèmes et d'établir leur rapidité et leur réversibilité.

B I B L I O G R A P H I E

/1/ G. CHARLOT et B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus
Gauthier-Villars 1963

/2/ J.F. LAURENT
Rev. Gén. Elect. 1967, 76, 1397

/3/ V. DECHENAUX, G. GERBIER et J.F. LAURENT
Rev. Gén. Elect. 1967, 76, 1406

/4/ W.C. BAUER
U.S. Patent I, 134, 093, 1915

/5/ W.C. ARSEM
U.S. Patent 2, 306, 927, 1942

/6/ R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE
J. Electrochem. Soc. 1958, 105, 299

/7/ M.A. GUTJAHR et K.O. BECCU
Chemic. Ing. Techn. 1970, 42, 202

/8/ R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE
J. Electrochem. Soc. 1960, 107, 717

/9/ R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE
J. Electrochem. Soc. 1959, 106, 288

/10/ C.K. MOREHOUSE et R. GLICKSMAN
J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 467

/11/ R. GLICKSMAN
J. Electrochem. Soc. 1961, 108, 1

/12/ R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE
J. Electrochem. Soc. 1959, 106, 741

/13/ R. GLICKSMAN,
J. Electrochem. Soc. 1962, 109, 352

/14/ R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE
J. Electrochem. Soc. 1961, 108, 303

/15/ F. CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L.T. YU et R.BUVET
C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 268, 1346

/16/ U. ALT, H. BINDER, A. KOHLING et G. SANDSTEDE
Electrochemica acta 1972, 17, 873

/17/ S. WAWZONEK,
Anal. Chem. 1949, 21, 61

/18/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1950, 22, 30

/19/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1952, 24, 32

/20/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1954, 26, 65

/21/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1956, 28, 638

.../...

/22/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1958, 30, 661

/23/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1960, 32, 144 R

/24/ S. WAWZONEK
Anal. Chem. 1962, 34, 182 R

/25/ S. WAWZONEK et D.J. PIETRZYK
Anal. Chem. 1964, 36, 220 R

/26/ D.J. PIETRZYK
Anal. Chem. 1966, 38, 278 R

/27/ D.J. PIETRZYK
Anal. Chem. 1968, 40, 194 R

/28/ D.J. PIETRZYK
Anal. Chem. 1970, 42, 139 R

/29/ D.J. PIETRZYK
Anal. Chem. 1972, 44, 457 R

/30/ J.S. DEVAR et N. TRINAJSTIC
Tetrahedron 1969, 54, 4529

/31/ FIESER et PETERS
J. Amer. Chem. Soc. 1931, 53, 793

/32/ FIESER et FIESER
J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, 1565

/33/ E.J. MORICONI, B. RAKOCZY et W.F. CONNOR
J. org. Chem. 1962, 27, 2772

.../...

/34/ P.J. ELVING et A.F. KRIVIS
Anal. Chem. 1958, 30, 1645

/35/ A. GEAKE
Trans. Faraday Soc. 1941, 37, 68

/36/ Y. CHENGIZA, K.A. KUN et H.G. CASSIDY
J. Org. Chem. 1962, 27, 679

/37/ M.E. PEOVER et A.S. LINDSEY
Chem. and Ind. 1961, 1272

/38/ A.S. LINDSEY, M.E. PEOVER et N.G. SAVIL
Chem. and Ind. 1962, 4558

/39/ H.Y. LEE et R.N. ADAMS
Anal. Chem. 1962, 34, 1587

/40/ C.R. CHRISTENSEN et F.C. ANSON
Anal. Chem. 1964, 36, 495

/41/ D. HAWLEY et R.N. ADAMS
J. Electroanal. Chem. 1965, 10, 376

/42/ P.A. MALACHESKY, K.B. PRATER, G. PETRIE et R.N. ADAMS
J.Electroanal. Chem. 1968, 41, 41

/43/ D.W. LEEDY et R.N. ADAMS
J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 1646

/44/ C. MILAZZO
Electrochimie - 2 Applications industrielles p.234
Dunod 1969

.../...

/45/ L.F. FIESER et M. FIESER
J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 491

/46/ L.F. FIESER
J. Amer. Chem. Soc. 1929, 51, 3101

/47/ L.F. FIESER
J. Amer. Chem. Soc. 1928, 50, 437

/48/ D.E. KVALNES
J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, 667

/49/ M. KATAMO et S. KAMBARA
J. Polymer. Sci. 1961, 51, 226

/50/ A. EPSTEIN et B. WILDI
J. Chem. Phys. 1960, 32, 324

/51/ M. JOZEFOWICZ, L.T. YU, G. DELORGEY et R. BUVET
J. Polymer. Sci. 1967, 16, 2943

/52/ F.X. DE CHARENTENAY
Thèse Paris 1968

/53/ J.D. VOORHIES et S.M. DAVIS
Anal. Chem. 1960, 32, 1855

/54/ T. KUWANA, W.G. FRENCH
Anal. Chem. 1964, 36, 241

/55/ L.T. YU, M.S. BORREDON, M. JOZEFOWICZ, G. DELORGEY et R. BUVET
J. Polymer. Sci. 1967, 16, 2931

/56/ M. et D. GUILLOU
20e Réunion du C.I.T.C.E. Strasbourg 1969

/57/ F.W. KNOBLOCH, W.H. RAUSCHER
J. Polymer. Sci. 1959, 38, 261

/58/ J.J. O'CONNEL
U.S. Patent 3, 192, 236, 1965

T A B L E A U X

TABLEAU I

GENERATEURS EXOTIQUES

TYPE DU GENERATEUR	MATERIAU CATHODIQUE	MILIEU ELECTROLYTIQUE	MATERIAU ANODIQUE	ENERGIE MASSIQUE THEORIQUE WH/KG
PRIMAIRE	CuF_2	carbonate de propylène $LiClO_4$	Li	I.680
	CuS	isopropylamine $LiClO_4$	Li	I.I00
	S	tétrahydrofuranne $LiClO_4$	Li	3.000
	MnO_2	eau NH_4Cl	Zn	350
	HgO	eau KOH	Zn	260
SECONDAIRE	$NiCl_2$	carbonate de propylène $LiAlCl_4$	Li	985
	AgCl	carbonate de propylène $LiAlCl_4$	Li	600
	PbO_2	eau H_2SO_4	Pb	I7C
	NiOOH	eau KOH	Cd	240
	Ag	eau KOH	Zn	520

TABLEAU II

MATERIAU CATHODIQUE	ENERGIE MASSIQUE THEORIQUE	
	cb/g	ah/kg
bioxyde de manganèse	I.IIO	308
oxyde mercurique	894	250
nitrobenzène	4.704	I.306
dinitro-I,3 benzène	6.894	I.9I5
trinitro-I,3,5 benzène	8.I60	2.267

TABLEAU III

MATERIAU	ENERGIE MASSIQUE			
	THEORIQUE		EXPERIMENTALE	
	cb/g	ah/kg	cb/g	ah/kg
nitro-2 pyridine	4.662	I.295	3.090	858
nitro-4 pyridine	4.662	I.295	2.592	720
nitro-8 quinoléine	3.324	923	3.078	855
nitro-6 quinoléine	3.324	923	3.222	895
nitro-5 quinoléine	3.324	923	2.700	750
nitro-2 furanne	5.I30	I.425	8I6	226
nitro-2 thiophène	4.488	I.247	I.896	527
nitro-6 indazole	3.546	985	3.II4	865
nitro-6 benzimidazole	3.546	985	3.II0	864
nitro-5 indazole	3.546	985	990	275
nitro-5 benzimidazole.....	3.534	982	3.690	I.025

TABLEAU IV

MATERIAU	ENERGIE MASSIQUE			
	THEORIQUE		PRATIQUE	
	cb/g	ah/kg	cb/g	ah/kg
zinc	2.952	822	2.658	738
magnésium	7.920	2.200	.....	....
hydroquinone	I.752	48I	2.370	658
pyrocatéchol	I.752	48I	624	I73
p. phénylène diamine	I.788	497	2.676	743
o. phénylène diamine	I.788	497	I.8I8	505
o. aminophénol	I.770	49I	I.I88	330
p. aminophénol	I.770	49I	I.254	348

TABLEAU V

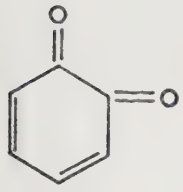
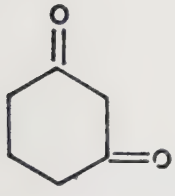
MATERIAU	ENERGIE MASSIQUE			
	THEORIQUE		PRATIQUE	
	cb/g	ah/kg	cb/g	ah/kg
bioxyde de manganèse	I.IIO	308	6I8	I72
p. benzoquinone	I.788	496	384	I06
naphtoquinone -I,4	I.224	340	348	97
anthraquinone	930	258	...	...
naphtoquinone -I,2	I.224	340	I48	38
phénanthraquinone	930	258	390	I08
p. quinone dioxime	4.I94	I.I65	3.9I2	I.087

TABLEAU VI

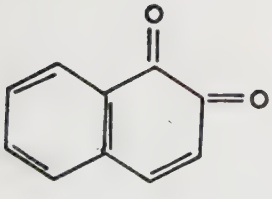
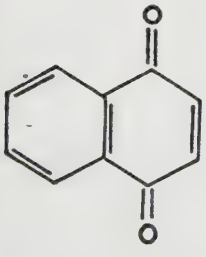
MATERIAU	ENERGIE MASSIQUE			
	THEORIQUE		EXPERIMENTALE	
	cb/g	ah/kg	cb/g	ah/kg
iodoxybenzène	I.638	455	I.020	283
iodosobenzène	876	243	708	I97
acide o. iodosobenzoïque .	732	203	600	I67

TABLEAU VII

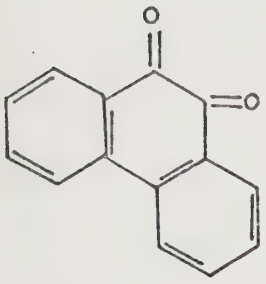
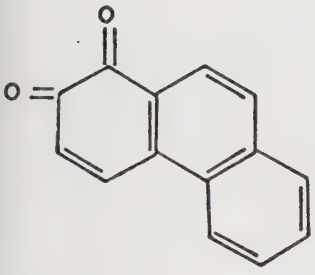
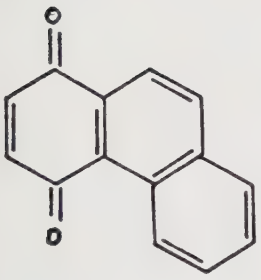
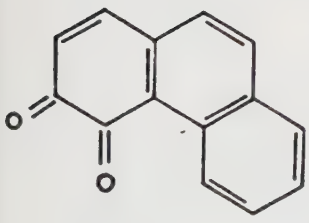
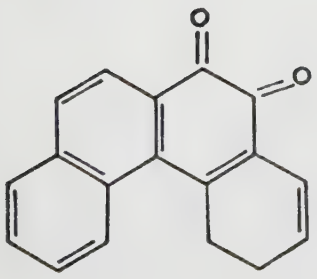
VII a

FORMULE	COMPOSE	CAPACITE cb/g	CAPACITE ah/kg	E^{o}_{ENH}
	benzoquinone-1,2	1787	493	0,79
	benzoquinone-1,4	1787	493	0,71
	benzoquinone-1,3	1787	493	1,09

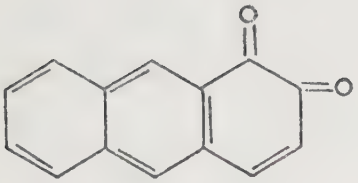
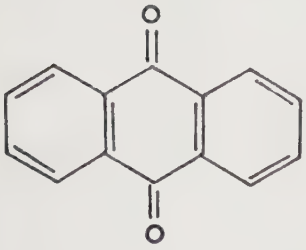
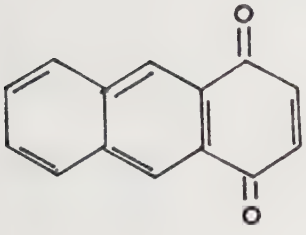
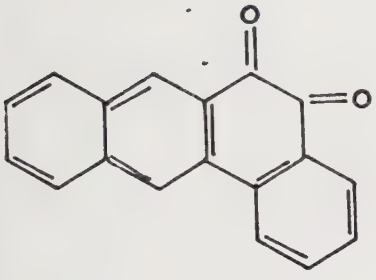
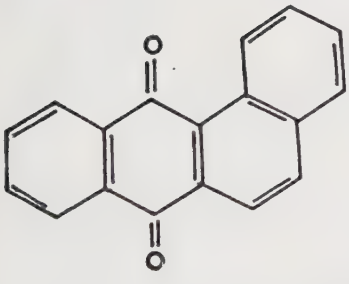
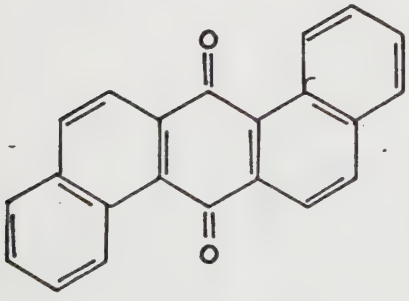
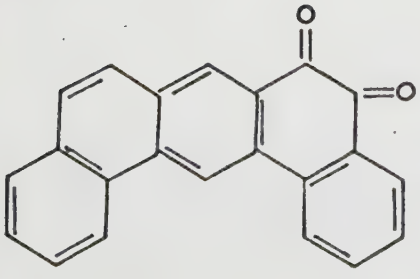
VII b

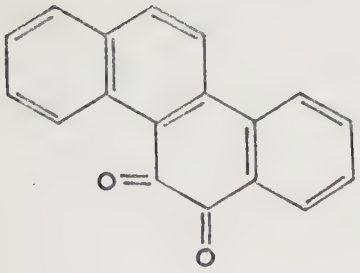
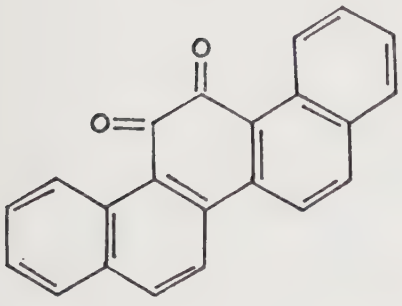
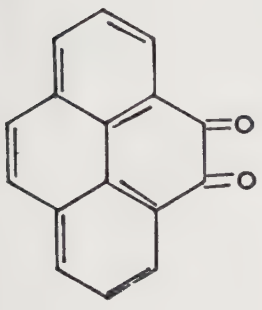
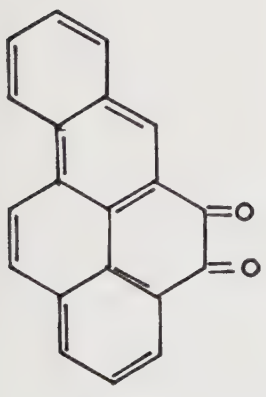
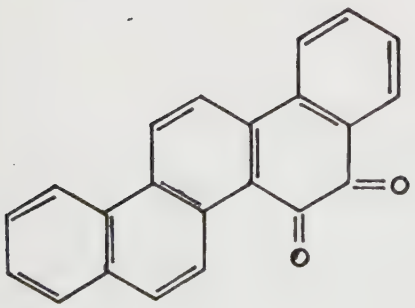
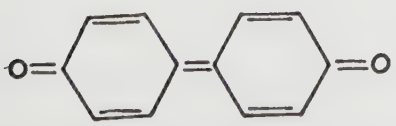
	naphtoquinone-1,2	1206	335	0,576
	naphtoquinone-1,4	1206	335	0,483

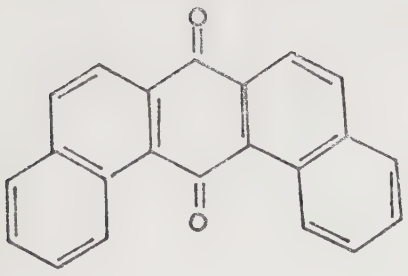
VII c

	phénanthraquinone-9,10	927	257	0,460
	phénanthraquinone-7,8	927	257	0,660
	phénanthraquinone-5,8	927	257	0,523
	phénanthraquinone-5,6	927	257	0,621
	benzo-5,6 phénanthra-quinone-9,10	927	257	0,492

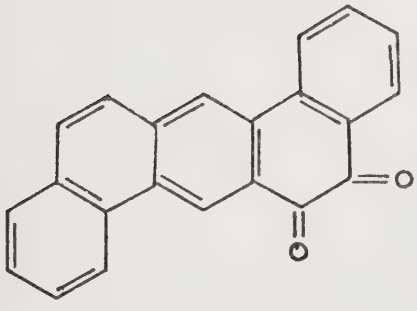
VII d

	anthraquinone-1,2	927	257	0,490
	anthraquinone-9,10	927	257	0,154
	anthraquinone-1,4	927	257	0,401
	benzo-3,4 anthraquinone-1,2	748	207	0,430
	benzo-1,2 anthraquinone-9,10	748	207	0,228
	dibenzo-1,2-5,6 anthraquinone-9,10	626	173	0,442
	dibenzo-3,4-5,6 anthraquinone-1,2	626	173	0,455

	chrysène quinone-5,6	748	207	0,465
	picène quinone-13,14	626	174	0,503
	pyrène quinone-4,5	831	230	0,474
	benzo-1,2 pyrène quinone-4,5	684	190	0,442
	picène quinone-5,6	626	174	0,451
	diphénoquinone-4,4'	1048	291	0,954

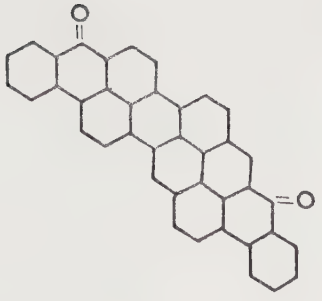


dibenzo-3,4-5,6 anthra-quinone-1,4	626	173	0,452

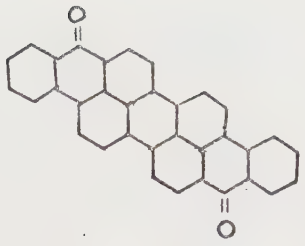


dibenzo-1,2-5,6 anthra-quinone-3,4	626	173	0,446

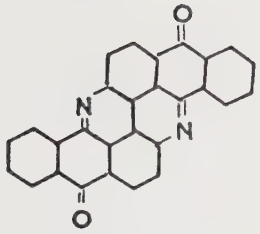
TABLEAU VIII



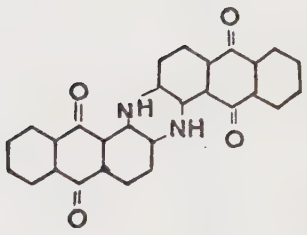
I



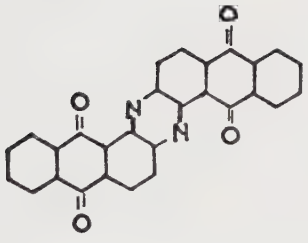
II



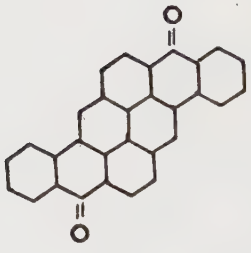
III



IV



V



VI

I Dibenzanthrone

II Iso-dibenzanthrone

III Flavanthrone

IV Indanthrone

V Anthraquinoneazine

VI Pyranthrone

TABLEAU IX

	POTENTIEL E.N.H	MATERIAU CATHODIQUE	MATERIAU ANODIQUE
benzoquinone-1,2	0,792	393,0	217,3
benzoquinone-1,4	0,710	352,3	258,0
naphtoquinone-1,2	0,576	195,4	221,8
naphtoquinone-1,4	0,483	164,2	253,0
phénanthraquinone-9,10	0,460	118,4	198,4
phénanthraquinone-7,8	0,660	170,0	146,8
phénanthraquinone-5,8	0,523	134,6	182,2
benzo-5,6 phénanthraquinone-9,10	0,492	102,2	143,2
phénanthraquinone-5,6	0,621	160,0	151,6
anthraquinone-1,2	0,490	126,2	190,6
anthraquinone-9,10	0,154	39,6	277,2
anthraquinone-1,4	0,401	103,2	213,6
benzo-3,4 anthraquinone-1,2	0,430	89,2	166,2
benzo-1,2 anthraquinone-9,10	0,228	47,3	127,2
dibenzo-1,2-5,6 A.Q.-9,10	0,442	76,9	140,7

.../...

TABLEAU IX - SUITE

	POTENTIEL E.N.H	MATERIAU CATHODIQUE	MATERIAU ANODIQUE
dibenzo-3,4-5,6 A.Q.-1,2	0,455	79,2	134,8
dibenzo-3,4-5,6 A.Q.-1,4	0,452	78,6	135,4
dibenzo-1,2-5,6 A.Q.-3,4	0,446	77,6	136,4
chrysène quinone-5,6	0,465	96,6	159,8
picène quinone-13,14	0,503	87,4	126,6
picène quinone-4,5	0,474	109,4	174,6
benzo-1,2 pyrènequinone-4,5	0,442	80,7	145,0
picène quinone-5,6	0,451	78,4	135,6
diphénoquinone-4,4'	0,954	277,8	36

TABLEAU X

ANODE \ CATHODE	D.Q-4,4' E = +0,954	B.Q-1,2 E = +0,792	B.Q-1,4 E = +0,710	P.Q-7,8 E = +0,660	P.Q-5,6 E = +0,621	N.Q-1,2 E = +0,576	N.Q-1,4 E = +0,483
A.Q-9,10 E = +0,154	Δ E = 0,800 P = 218	Δ E = 0,638 P = 232	Δ E = 0,556 P = 188	Δ E = 0,506 P = 130	Δ E = 0,467 P = 120	Δ E = 0,422 P = 122	Δ E = 0,324 P = 94
A.Q-1,4 E = +0,401	Δ E = 0,553 P = 152	Δ E = 0,391 P = 132	Δ E = 0,309 P = 104	Δ E = 0,259 P = 66	Δ E = 0,220 P = 56	Δ E = 0,175 P = 52	Δ E = 0,082 P = 24
P.Q-9,10 E = +0,460	Δ E = 0,494 P = 136	Δ E = 0,332 P = 112	Δ E = 0,250 P = 84	Δ E = 0,200 P = 50	Δ E = 0,161 P = 40	Δ E = 0,116 P = 24	Δ E = 0,023 P = 6
N.Q-1,4 E = +0,483	Δ E = 0,471 P = 148	Δ E = 0,309 P = 124	Δ E = 0,227 P = 90	Δ E = 0,177 P = 52	Δ E = 0,138 P = 40	Δ E = 0,093 P = 28,4	.....
A.Q-1,2 E = +0,490	Δ E = 0,464 P = 126	Δ E = 0,302 P = 102	Δ E = 0,220 P = 74	Δ E = 0,170 P = 44	Δ E = 0,131 P = 36	Δ E = 0,086 P = 26	.....
N.Q-1,2 E = +0,576	Δ E = 0,378 P = 118	Δ E = 0,216 P = 86	Δ E = 0,134 P = 44	Δ E = 0,084 P = 26	Δ E = 0,045 P = 14	.....	.....
B.Q-1,4 E = +0,710	Δ E = 0,244 P = 90	Δ E = 0,082 P = 40	.....	.....	.....	.....	.....

Δ E et E sont donnés en volts
P en watt heure par kilogramme

A.Q : anthraquinone
P.Q : phénanthraquinone
D.Q : diphénoquinone

B.Q : benzoquinone
N.Q : naphtoquinone

TABLEAU XI

	SOLUBILITE		TEMPERATURE	ACIDITE
	Mole / Litre	mg/l	° C	g/cm^3
PbO_2	$0,91.10^{-4}$	21,7	18° C	1,15 g
$PbSO_4$	5.10^{-6}	1,5	18° C	1,15 g

TABLEAU XII

MATERIAUX ANODIQUES : NAPHTOQUINONES-1,4

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
amino-2	- 210	15	14,0	4,7	296,5	0,957
méthylamino-2	- 252	28	9,0	4,7	287,8	0,999
diméthylamino-2	- 181	43	4,2	4,7	247,4	0,928
méthyl-2	- 76	14	5,4	4,7	256,4	0,823
diphénylméthyl-2	- 51	166	0,3	4,7	132,0	0,798
phényl-2	- 32	76	0,4	4,7	178,4	0,779
hydroxyl-2	- 127	16	7,9	4,7	269,2	0,874
méthoxy-2	- 131	30	4,3	4,7	250,3	0,878
diméthyl-2,3	- 144	28	5,1	4,7	256,7	0,891
diméthyl-2,3	- 79	28	2,8	4,7	238,0	0,826
diméthyl-2,6	- 77	28	2,7	4,7	237,4	0,824
méthyl-6 hydroxy-2	- 48	30	1,6	4,7	227,2	0,797
diméthyl-2,6hydroxy-3	- 206	44	4,7	4,7	252,8	0,953
dihydroxy-2,3	- 194	32	6,0	4,7	265,4	0,941
dihydroxy-5,8	- 104	32	3,2	4,7	240,0	0,851
naphtoquinone-1,4					253,0	0,747
anthraquinone-9,10					277,2	1,076

TABLEAU XIII

MATERIAUX ANODIQUES : NAPHTOQUINONES-1,2

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
amino-4	- 251	15	16,7	4,1	280,4	0,905
méthylamino-4	- 283	28	10,1	4,1	270,0	0,937
éthylamino-4	- 279	43	6,5	4,1	248,8	0,933
méthyl-4	- 44	14	3,1	4,1	217,4	0,698
méthoxy-4	- 143	30	4,7	4,1	227,2	0,797
méthyl-6	- 22	14	1,5	4,1	210,6	0,676
diméthyl-3,7	- 41	28	1,5	4,1	200,2	0,695
naphtoquinone-1,2			....	....	221,8	0,654
anthraquinone-9,10			....	....	277,2	1,076

TABLEAU XIV

MATERIAUX ANODIQUES : PHENANTHRAQUINONES-9,10

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
hydroxy-1	- 50	16	3,1	3,7	196,1	0,820
hydroxy-2	00	16	...	3,7	184, 2	0,770
hydroxy-3	- 53	16	3,3	3,7	196, 8	0,823
hydroxy-4	00	16	...	3,7	184, 2	0,770
dihydroxy-1,2	- 78	32	2,5	3,7	189, 4	0,848
dihydroxy-1,4	- 79	32	2,5	3,7	189, 6	0,849
dihydroxy-3,4	- 70	32	2,1	3,7	187, 6	0,840
trihydroxy-1,3,4	- 118	48	2,4	3,7	185, 8	0,888
méthoxy-3	- 39	30	1,3	3,7	182,0	0,809
amino-2	- 20	15	1,3	3,7	189, 8	0,790
amino-3	- 96	15	6,4	3,7	208,0	0,866
amino-4	- 26	15	1,7	3,7	191, 2	0,796
méthyl-1	- 64	14	4,5	3,7	203, 6	0,844
phénanthraquinone-9,10					198,4	0,770
anthraquinone-9,10					277,2	1,076

TABLEAU XV

MATERIAUX ANODIQUES : ANTHRAQUINONES-1,4

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
hydroxy-2	- 126	16	7,8	4,0	228,4	0,955
méthoxy-2	- 129	30	4,3	4,0	215,6	0,958
anthraquinone-1,4			...	...	213,6	0,829
anthraquinone-9,10			...	...	277,2	1,076

ANTHRAQUINONES-1,2

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
méthoxy-4	- 144	30	4,8	3,5	199,0	0,884
anthraquinone-1,2					190,6	0,740
anthraquinone-9,10					277,2	1,076

ANTHRAQUINONES-9,10

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
hydroxy-1	- 17	16	1,0	5,2	261,5	1,093
méthyl-2	- 4	14	0,3	5,2	260,7	1,080
anthraquinone-9,10			...	...	277,2	1,076

TABLEAU XVI

MATERIAUX CATHODIQUES : NAPHTOQUINONES-1,4

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
chloro-2	+ 29	34,5	0,8	3,0	141,0	0,507
bromo-2	+ 27	79	0,3	3,0	114,2	0,505
sulfate-2	+ 63	102	0,6	3,0	111,4	0,541
dichloro-2,3	+ 20	68	0,3	3,0	118,0	0,498
dibromo-2,3	+ 20	158	0,1	3,0	84,4	0,498
naphtoquinone-1,4					164,2	0,478

NAPHTOQUINONES-1,2

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
sulfonate-4	+ 75	102	0,7	7,3	134,2	0,651
naphtoquinone-1,2					195,4	0,571

TABLEAU XVII

MATERIAUX CATHODIQUES : BENZOQUINONES-1,4

	δE_{mV}	ΔM_g	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{exp}$	$\left[\frac{\delta E}{\Delta M}\right]_{th}$	$P_{wh/kg}$	$f.e.m_V$
chloro	+ 12	34,5	0,34	13,1	271,4	0,722
dichloro-2,6	+ 22	69	0,32	13,1	221,6	0,732
dichloro-2,5	+ 22	69	0,32	13,1	221,6	0,732
dichloro-2,3	+ 8	69	0,11	13,1	216,4	0,718
trichloro	+ 26[x]	103,5	0,25	13,1	186,4	0,736
tétrachloro	+ 03[x]	138	0,02	13,1	155,2	0,713
bromo	+ 15	79	0,18	13,1	207,8	0,725
dibromo-2,6	+ 22	158	0,14	13,1	149,6	0,732
dibromo-2,5	+ 23	158	0,14	13,1	149,8	0,733
tribromo	+ 9	237	0,38	13,1	112,6	0,719
tétrabromo	+ 46[xx]	316	0,14	13,1	128,2	0,756
iodo	+ 6	127	0,04	13,1	164,0	0,716
benzoquinone-1,4					352,3	0,710

x Mesures effectuées en milieu hydroalcoolique

xx Mesures effectuées en milieu benzénique

TABLEAU XVIII

CONDUCTIVITE INTRINSEQUE DES MATERIAUX

MATERIAU	CONDUCTIVITE Ω^{-1} cm^{-1}
anthraquinone	6.10^{-9}
tétrachloro benzoquinone-1,4	2.10^{-8}
tétrachloro benzoquinone-1,2	4.10^{-8}
diphénoquinone	7.10^{-9}
polychélate Cu-QNZ	4.10^{-7}
polychélate Fe-QNZ	3.10^{-6}

TABLEAU XIX

CHLORANIL %	NOIR D'ACETYLENE %	$\left[H^+ \text{ meq/g}\right]_{exp}$	$\left[H^+ \text{ meq/g}\right]_{th}$
20	80	4,0	1,62
40	60	4,5	3,24
50	50	4,7	4,00
60	40	4,8	4,86
80	20	5,1	6,50

H_2SO_4 5 N %	NOIR D'ACETYLENE %	$\left[H^+ \text{ meq/g}\right]_{exp}$	$\left[H^+ \text{ meq/g}\right]_{th}$
20	80	9,5	1,62
40	60	10,3	3,24
50	50	10,7	4,00
60	40	11,1	4,86
80	20	12,5	6,48

TABLEAU XX

NOIR D'ACETYLENE	R_{Ω}	σ_{Ω} $^{-1}$ cm^{-1}
100 %	28	128
80 %	27	124
60 %	25	115
40 %	24	110
20 %	23	106
0 %	23	106

TABLEAUX XXI et XXII

ELECTRODE GRAPHITE-CHLORANIL

V v/s	Ep,a mV	Ep,c mV	ΔEp mV	$\frac{Ep,a - Ep,c}{V}$
1,66	570	250	320	192
3,32	630	190	440	132
4,98	690	110	580	116
6,64	740	45	695	104
8,30	790	10	780	94

ELECTRODE NOIR D'ACETYLENE-CHLORANIL

V v/s	Ep,a mV	Ep,c mV	ΔEp mV	$\frac{Ep,a - Ep,c}{V}$
1,66	484	336	148	88,8
3,32	502	316	186	55,8
4,98	510	300	210	42,0
6,64	520	288	232	34,8
8,30	528	280	248	29,8

GRAPHIQUES

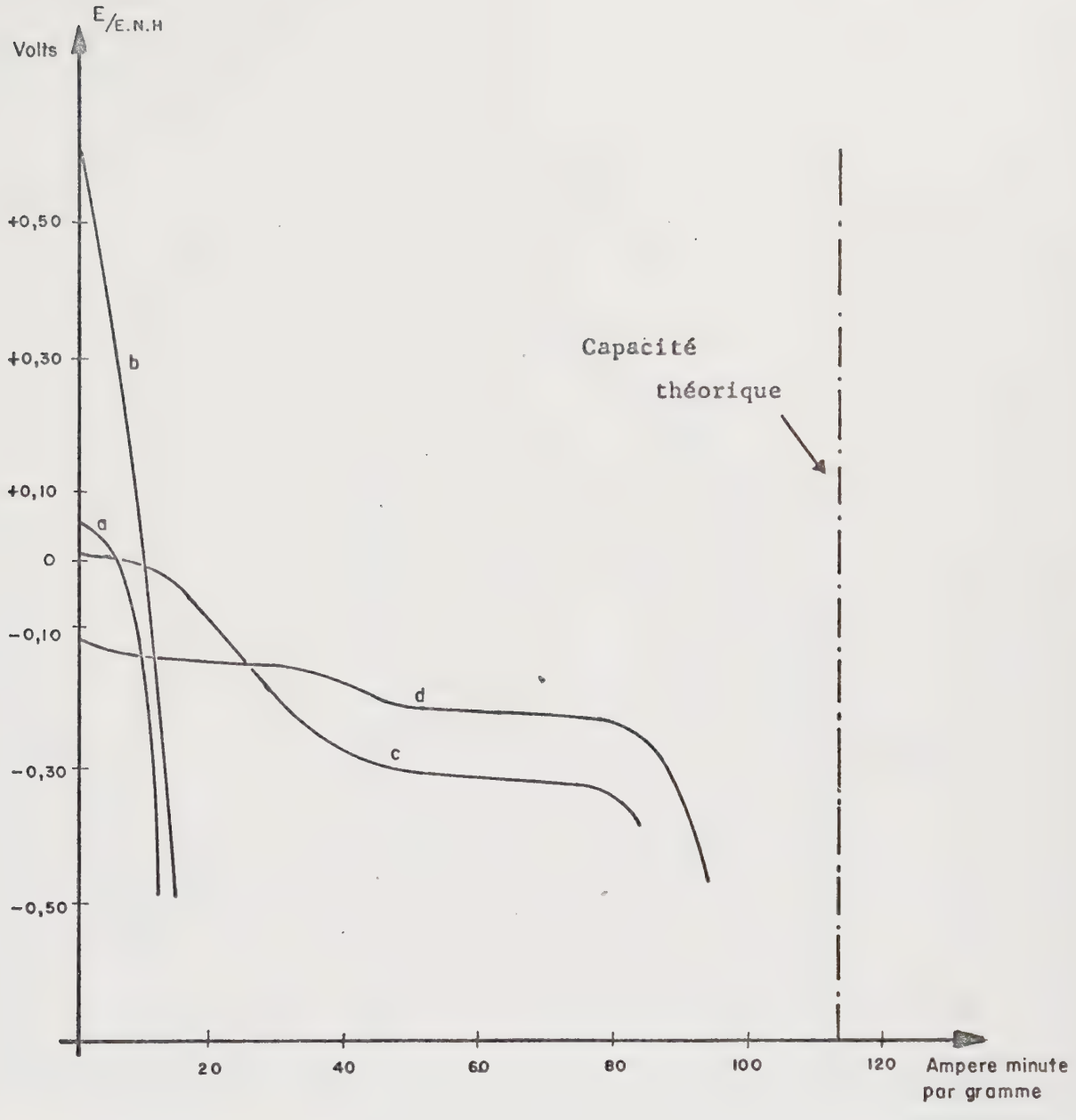


FIGURE - 1 Potentiel en fonction du taux de conversion
d'après R. GLICKSMAN et C.K. MOREHOUSE /6/

a - Hg O (milieu basique)

b - $Mn\ O_2$ (milieu $MgBr_2$, $6H_2O$)

c - méta dinitrobenzène (milieu $MgBr_2$, $6H_2O$)

d - para dinitrobenzène (milieu $MgBr_2$, $6H_2O$)

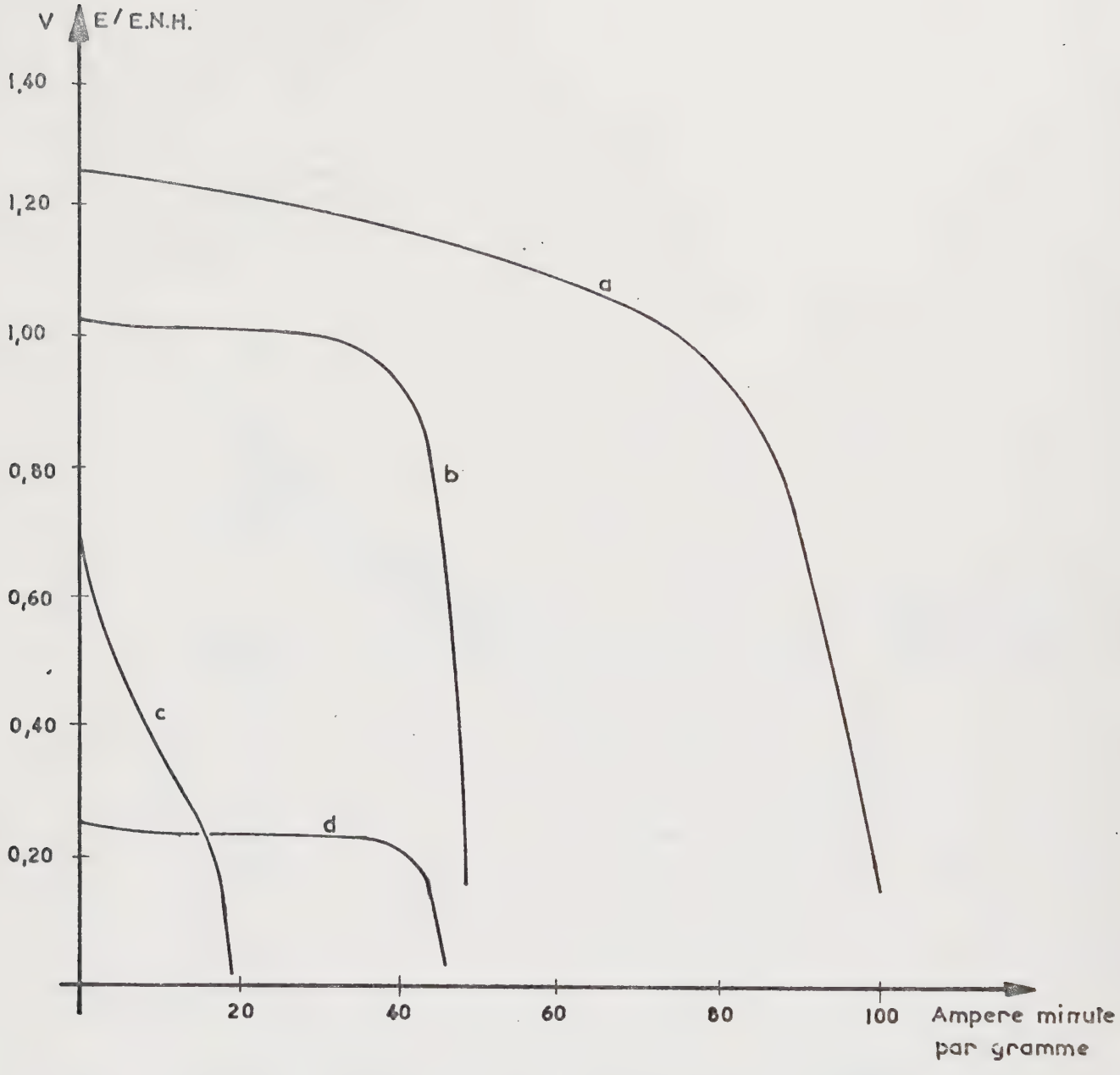


FIGURE 2 - Potentiel en fonction du taux de conversion
d'après C.K. MOREHOUSE et R. GLICKSMAN /10/

a - hexachloromélanine (milieu $AlCl_3$, $6H_2O$)

b - hexachloromélanine (milieu $MgBr_2$, $6H_2O$)

c - MnO_2 (milieu $MgBr_2$, $6H_2O$)

d - AgO (milieu NaOH , 30 %)

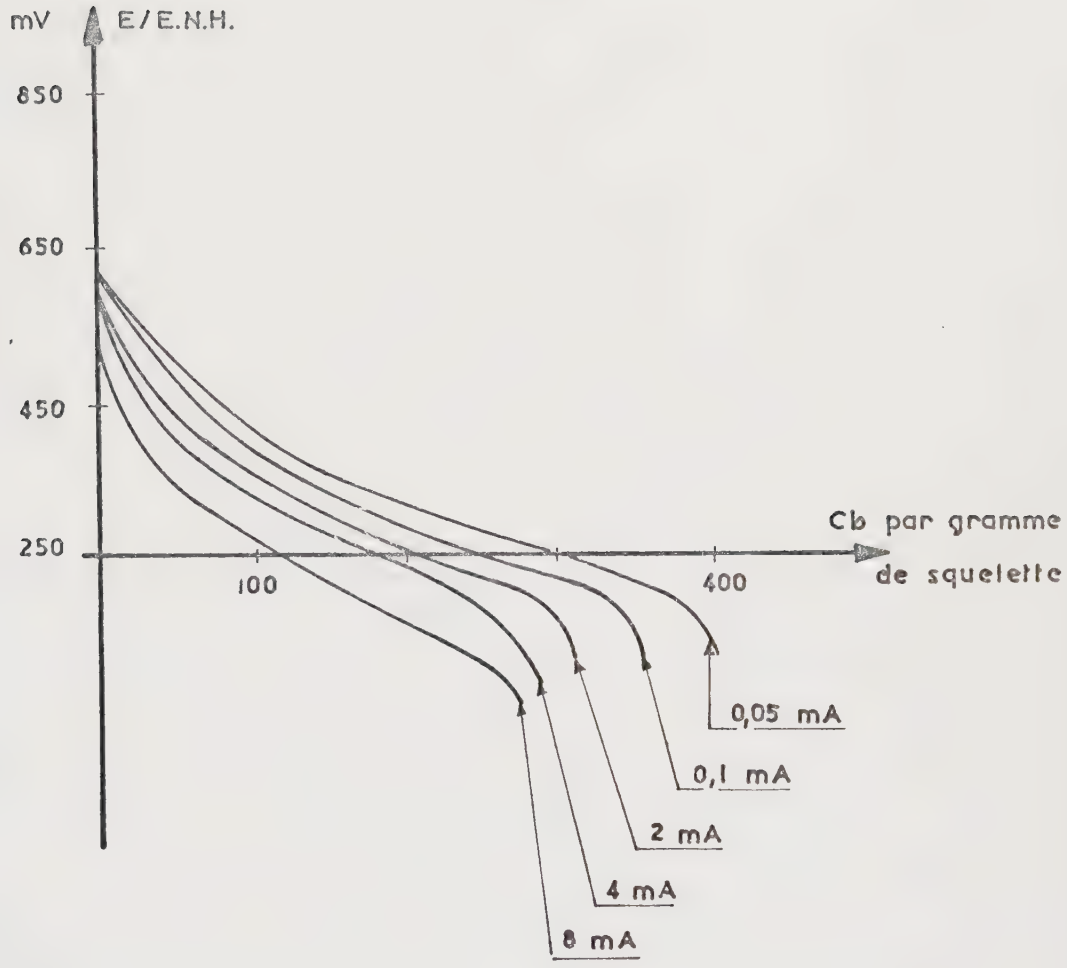


FIGURE 3 - Potentiel en fonction du taux de conversion pour la polyaniline à différentes valeurs d'intensité
d'après F. CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L.T. YU et R. BUVET /15/

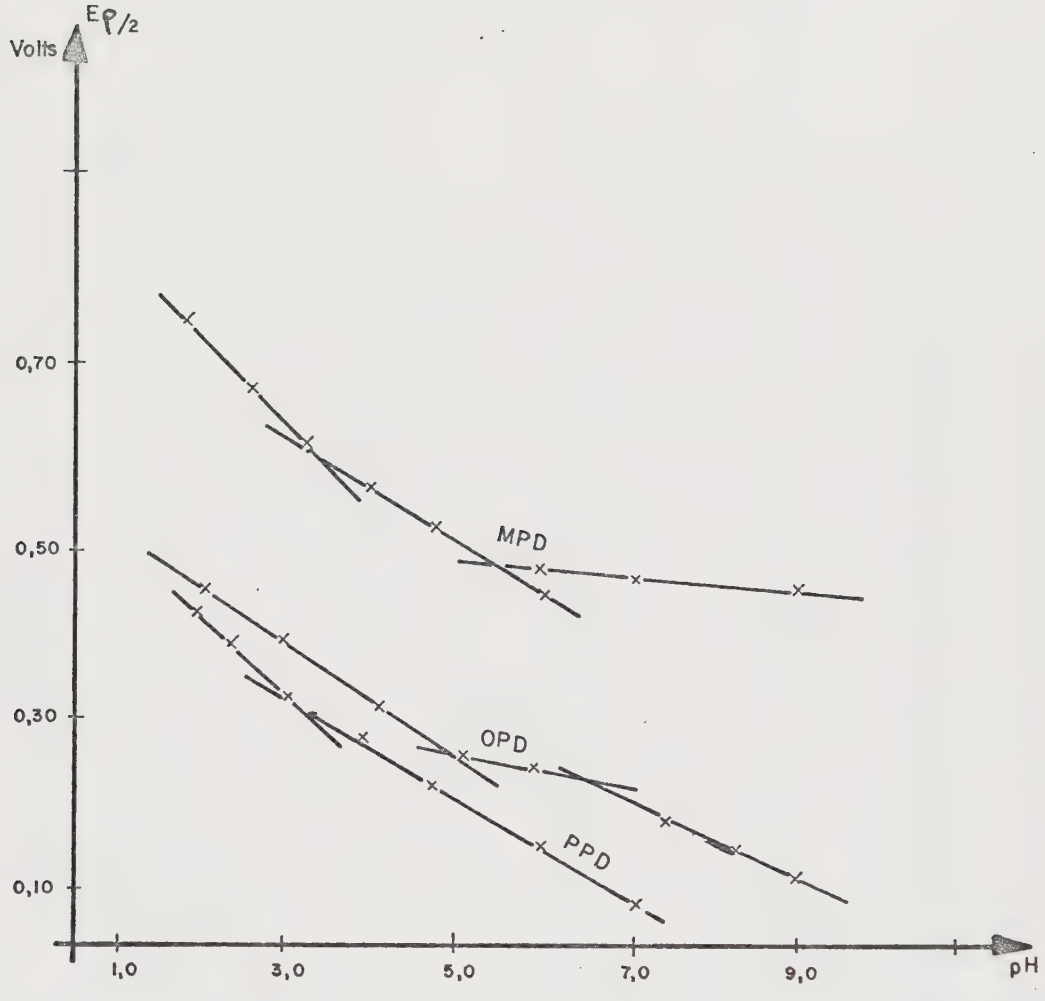


FIGURE 4 - $E_{p/2}$ des phénylènes diamines en fonction du pH
d'après H.Y. LEE et R.N. ADAMS /39/

MPD : méta phénylène diamine
OPD : ortho phénylène diamine
PPD : para phénylène diamine

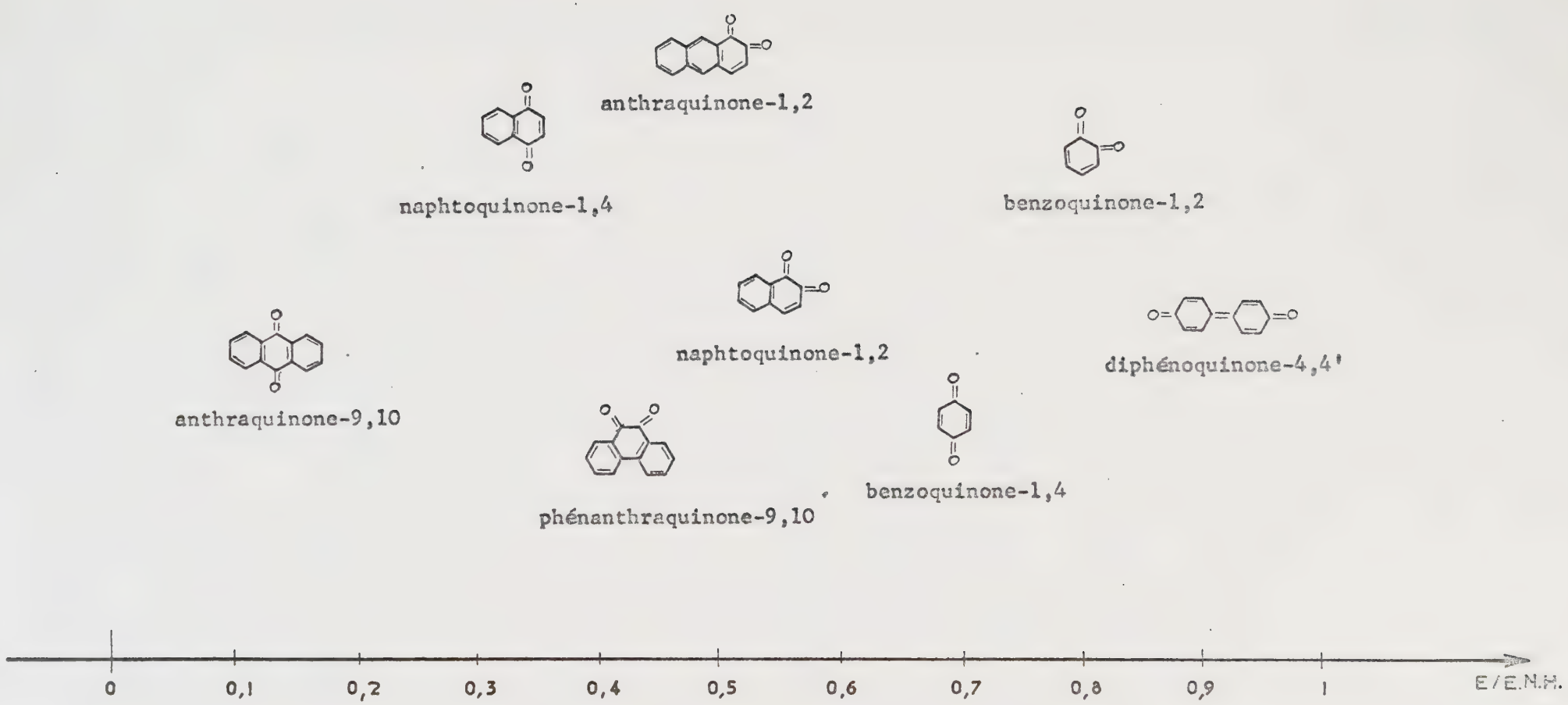


FIGURE 5 - Potentiel des systèmes quinoniques

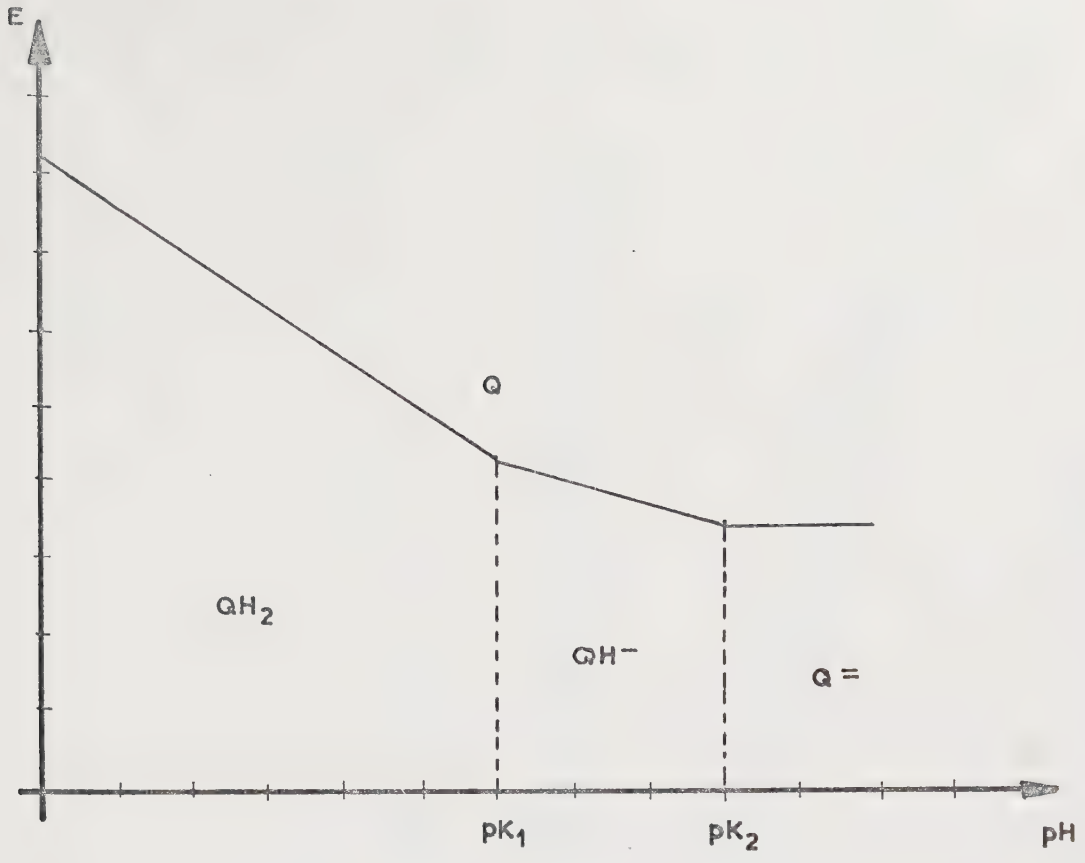


FIGURE 6 - Domaines de prédominance des espèces

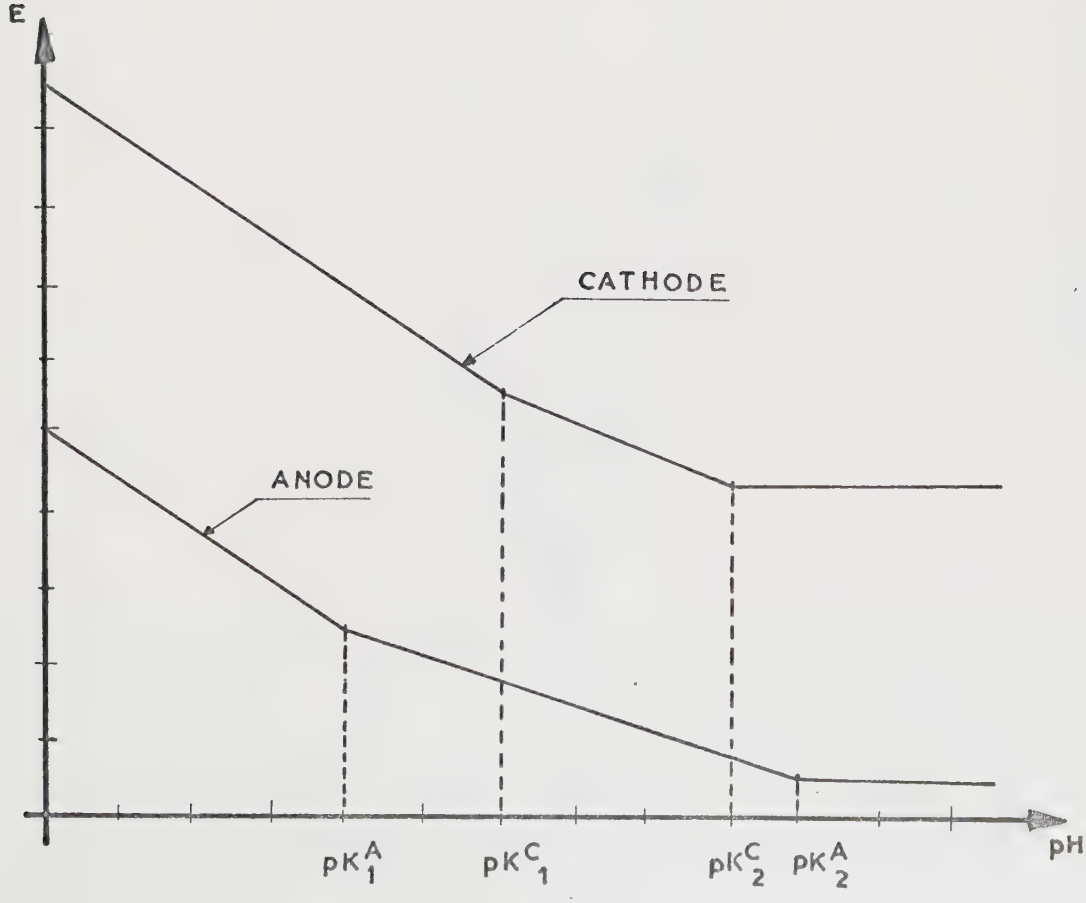


FIGURE 7 - Force électromotrice du générateur en fonction du pH

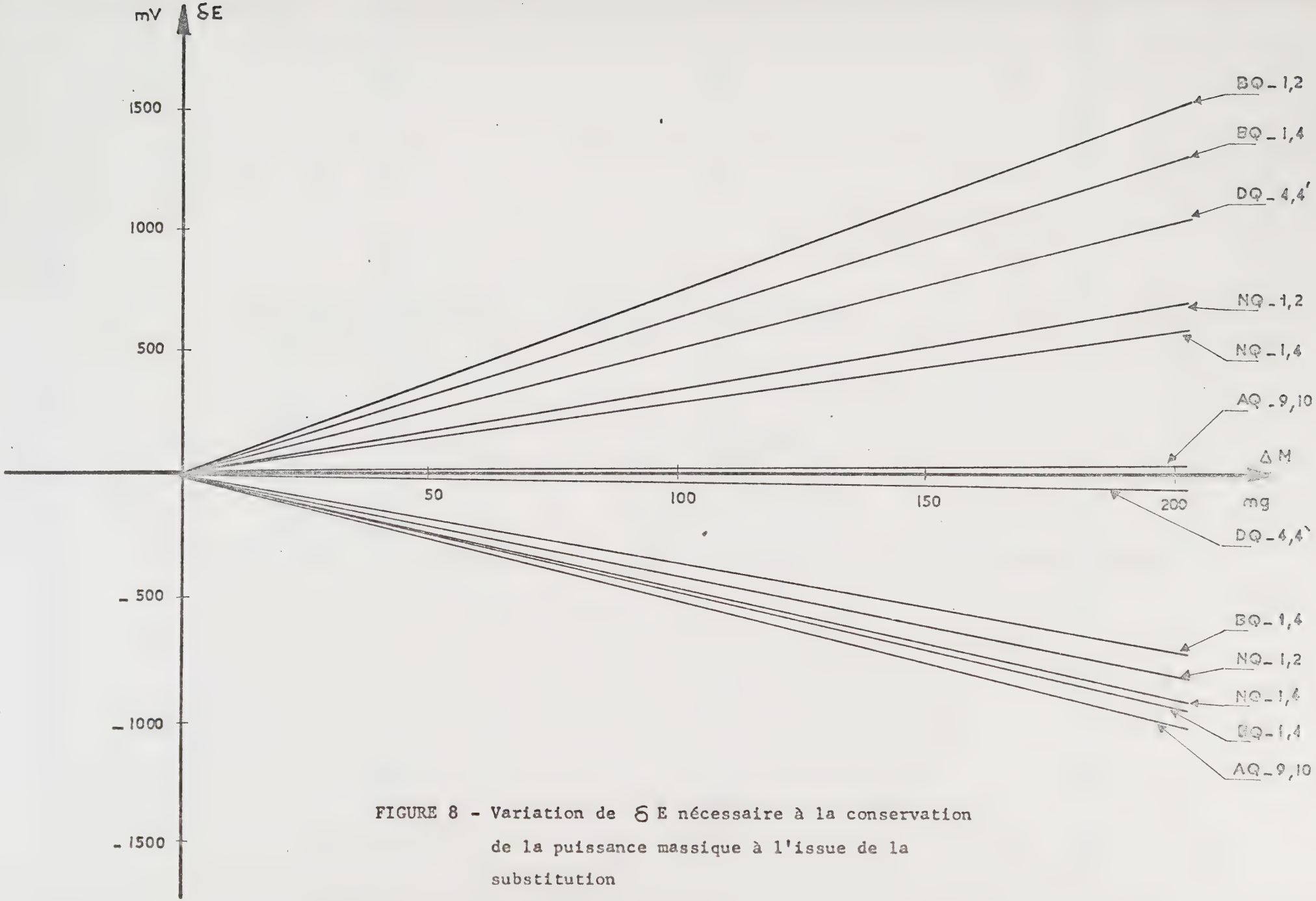
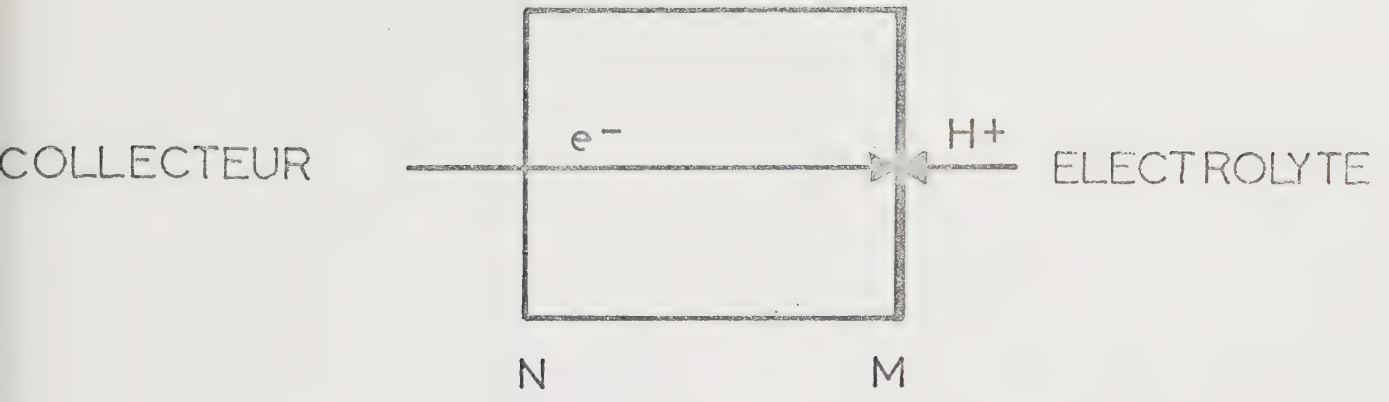
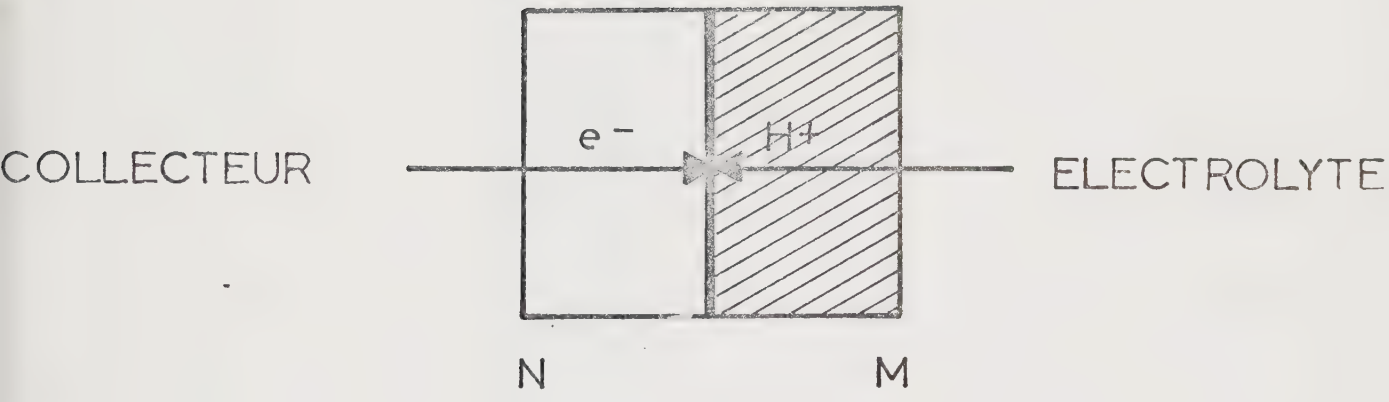


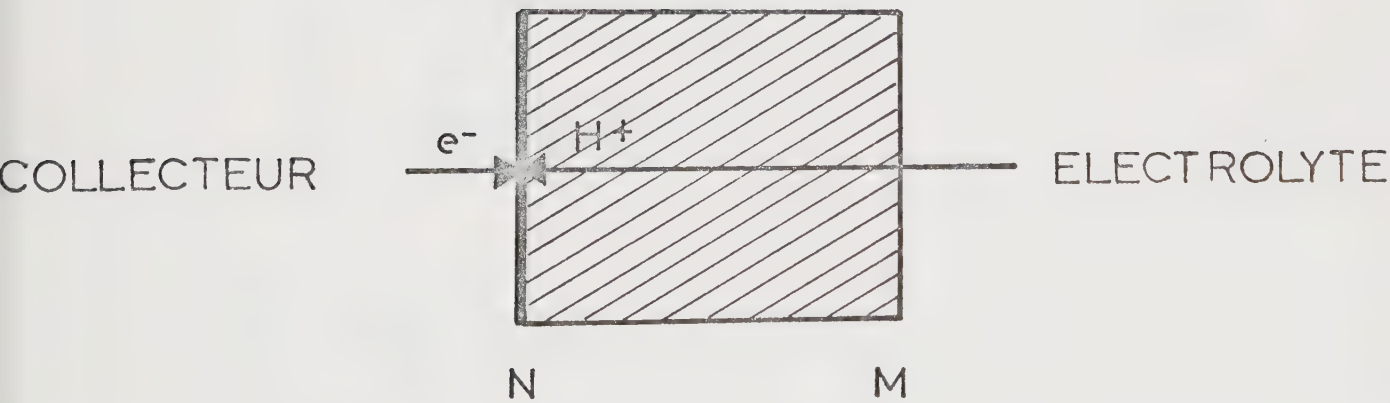
FIGURE 8 - Variation de δ E nécessaire à la conservation de la puissance massique à l'issue de la substitution



9 a



9 b



9 c

FIGURE 9 - Pénétration de la réaction électrochimique dans l'électrode

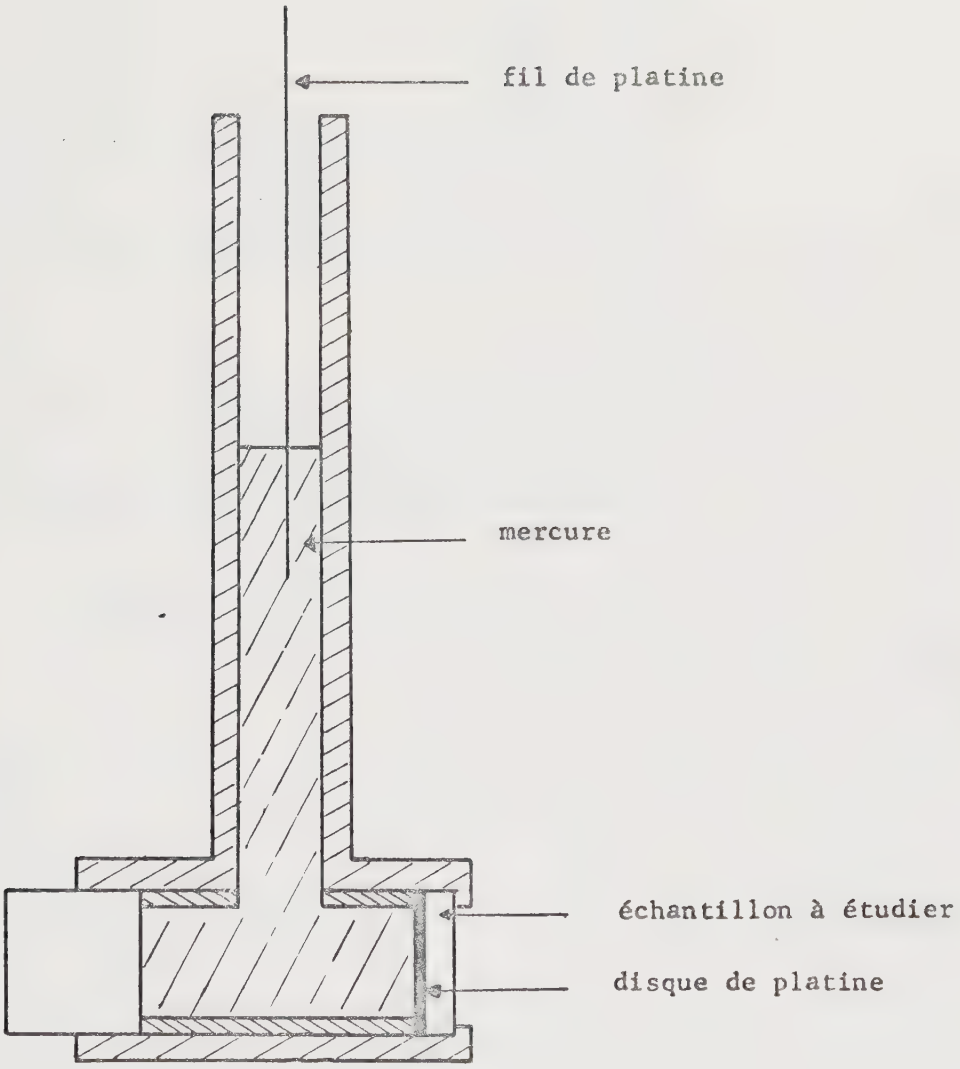


FIGURE 10 - Cellule électrochimique de mesure

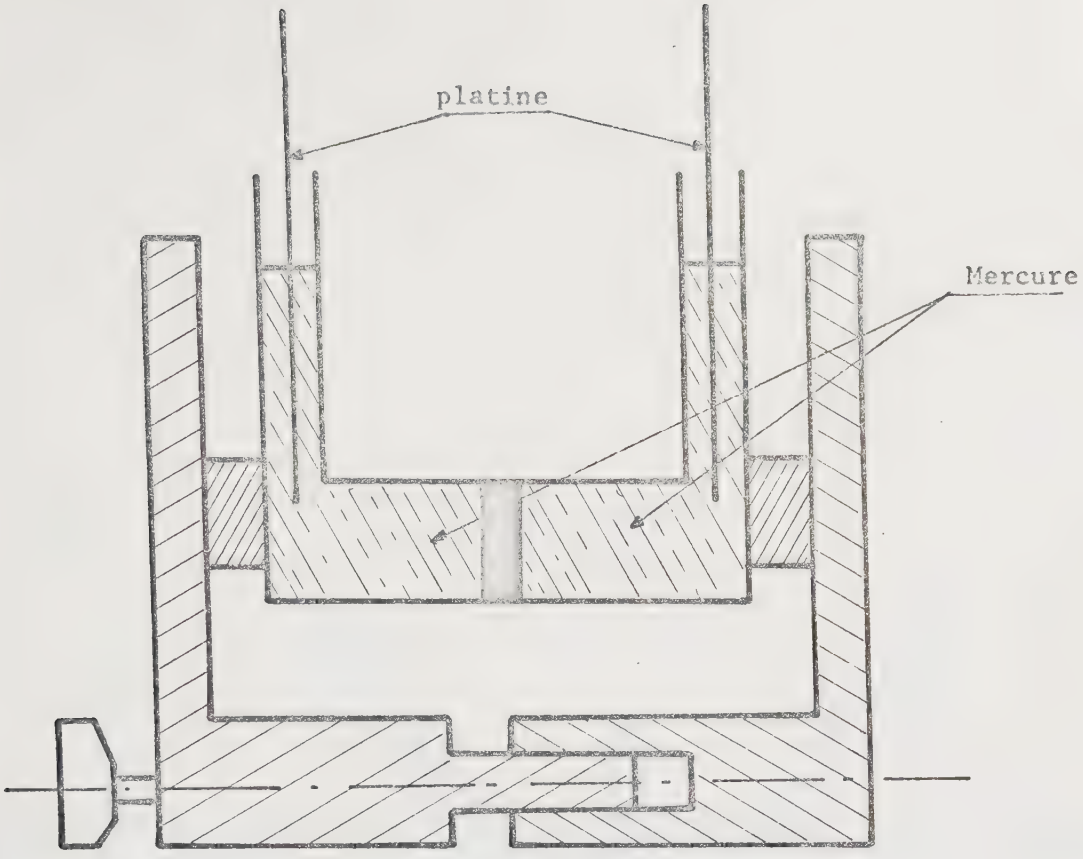


FIGURE 11 - Cellule de mesure de conductivité

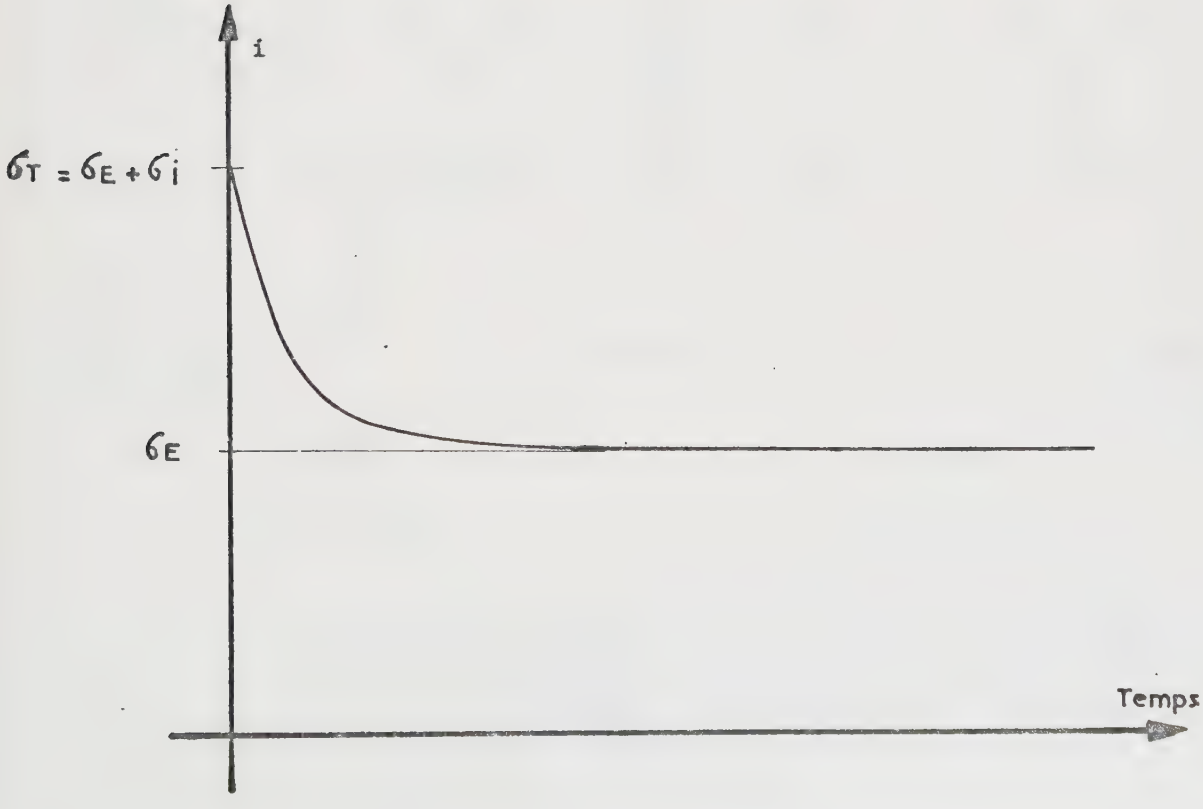


FIGURE 12 - Détermination des conductivités totale et électronique

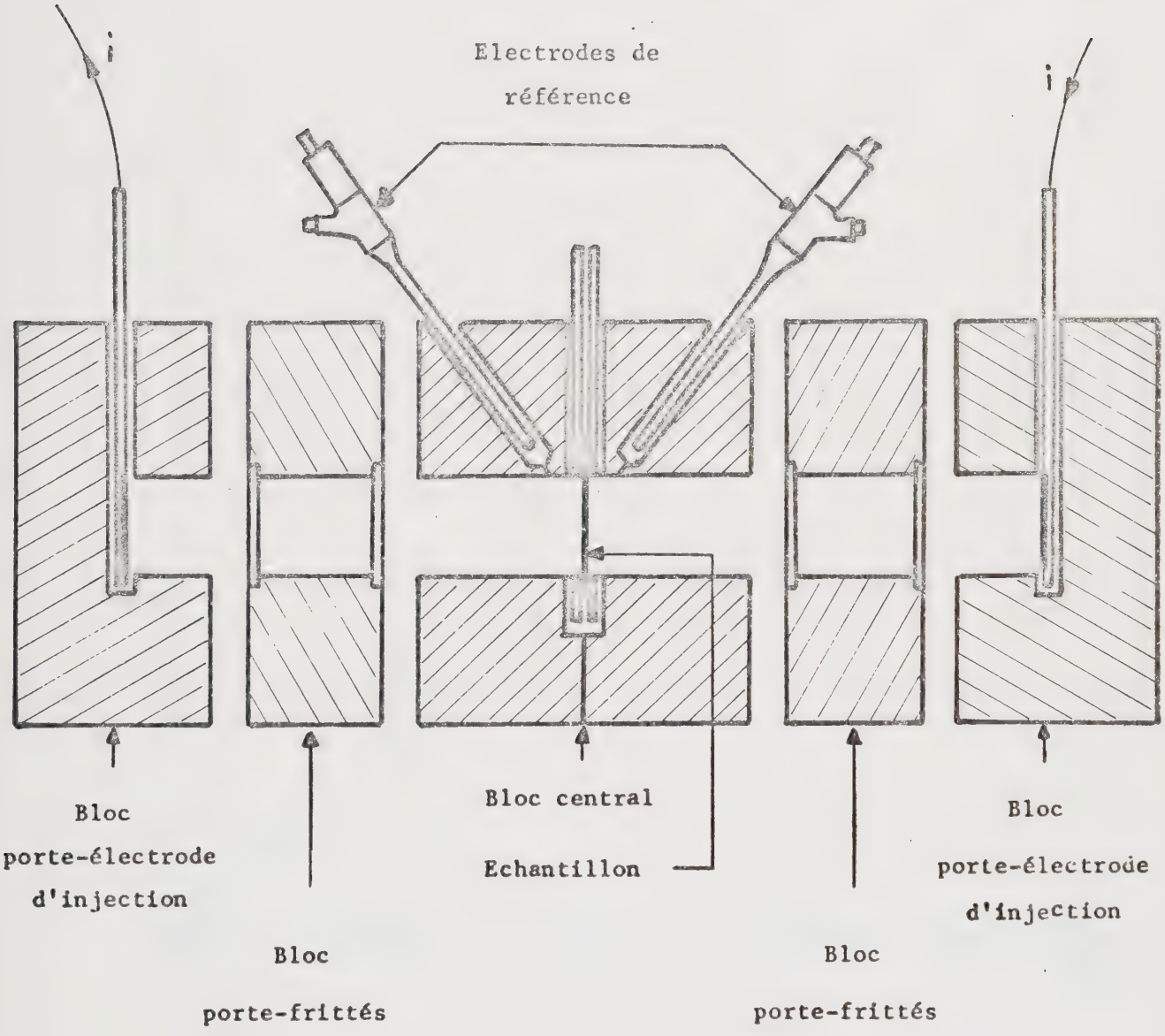


FIGURE 13 - Cellule de mesure de la conductivité ionique
d'après D. GUILLOU

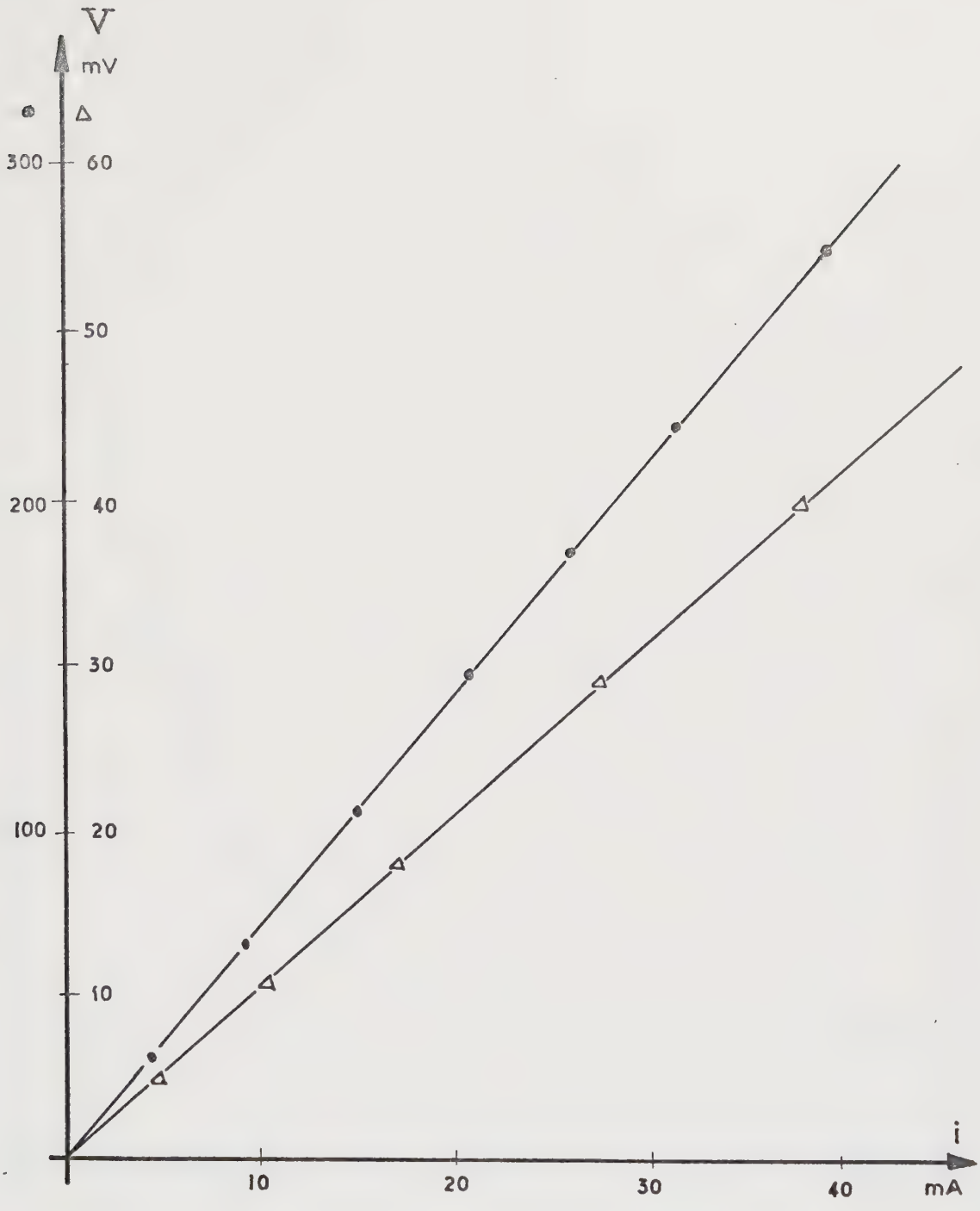


FIGURE 14 - Etude contact électrode-échantillon

Δ Noir d'acétylène 80 % Chloranil 20 %

● Graphite 50 % Chloranil 50 %

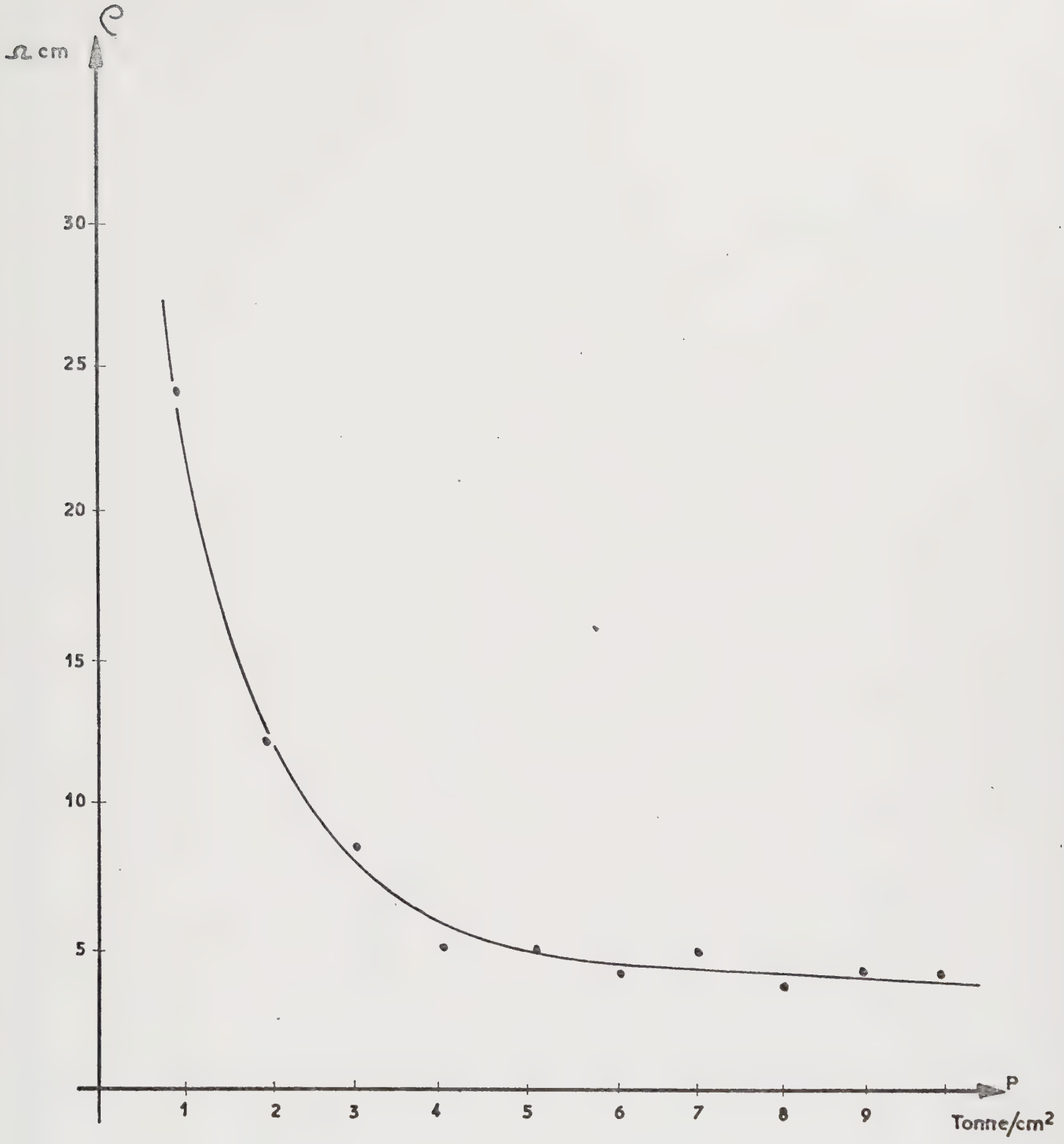


FIGURE 15 - Influence de la pression sur la résistivité d'un échantillon (50 % graphite, 50 % chloranil)

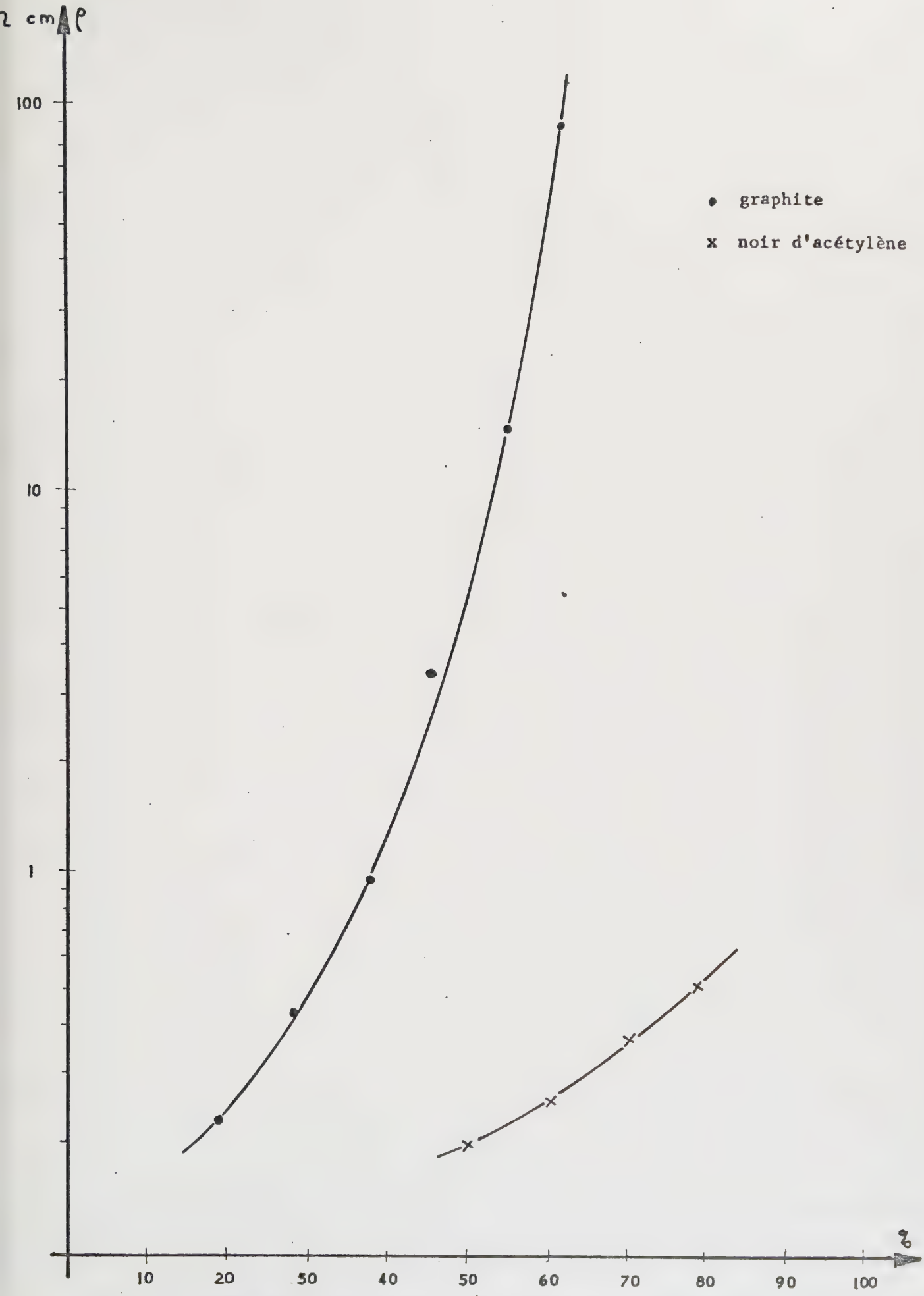


FIGURE 16 - Variation de la résistivité en fonction du pourcentage de matière active dans l'échantillon

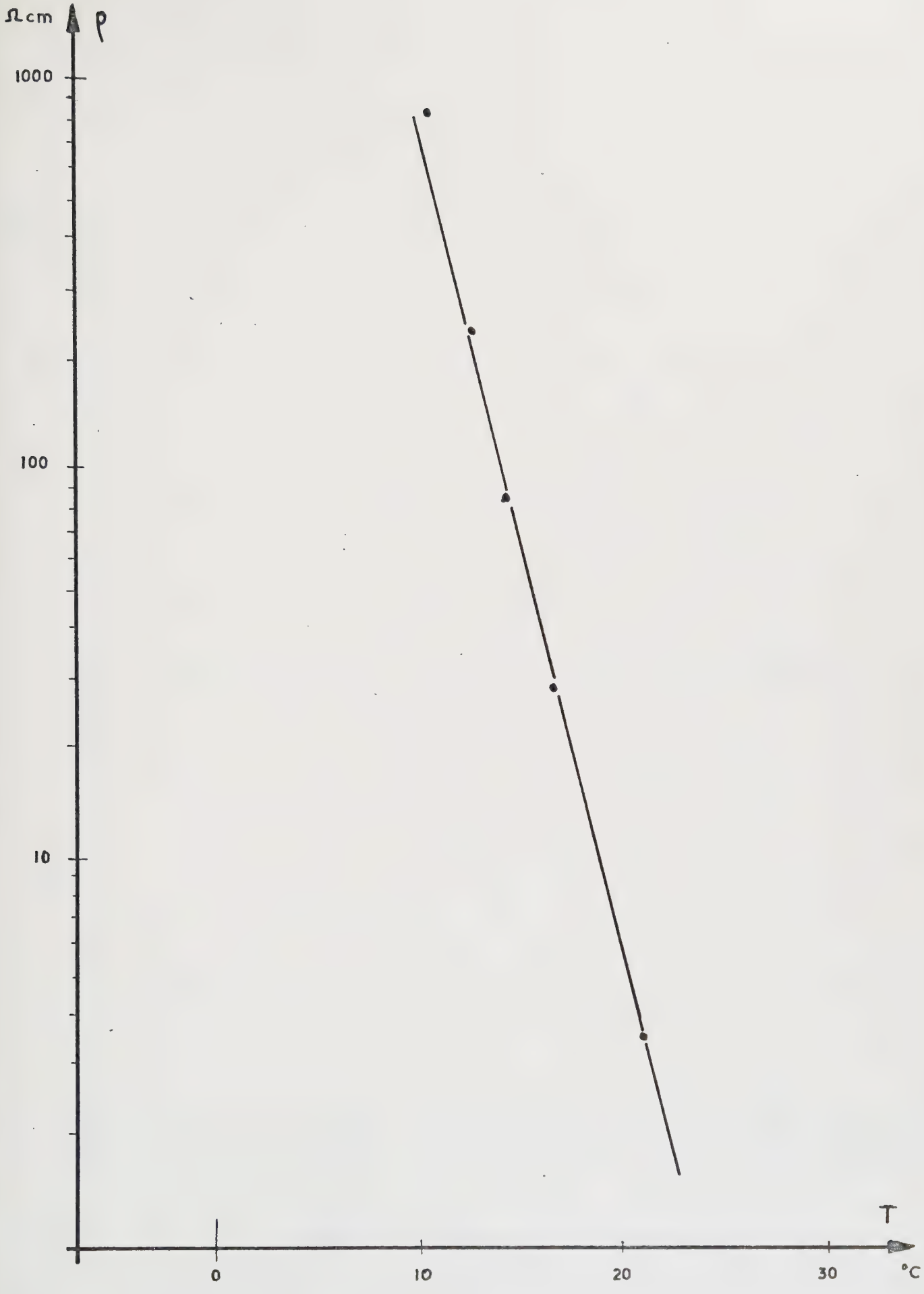


FIGURE 17 - Variation de la résistivité en fonction de la température (50 % graphite, 50 % chloranil)

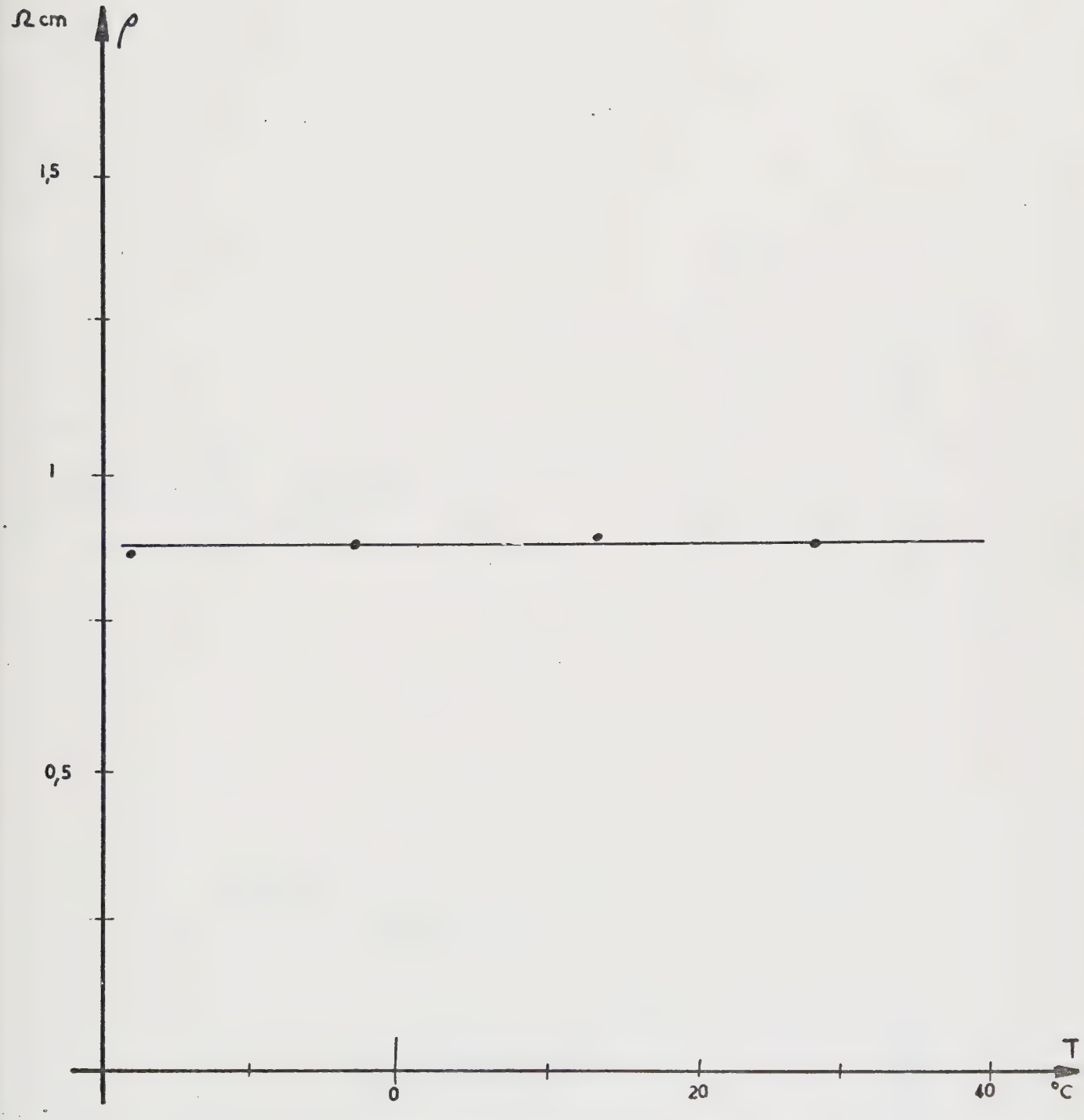


FIGURE 18 - Influence de la température sur la conductivité d'un échantillon chloranil-noir d'acétylène

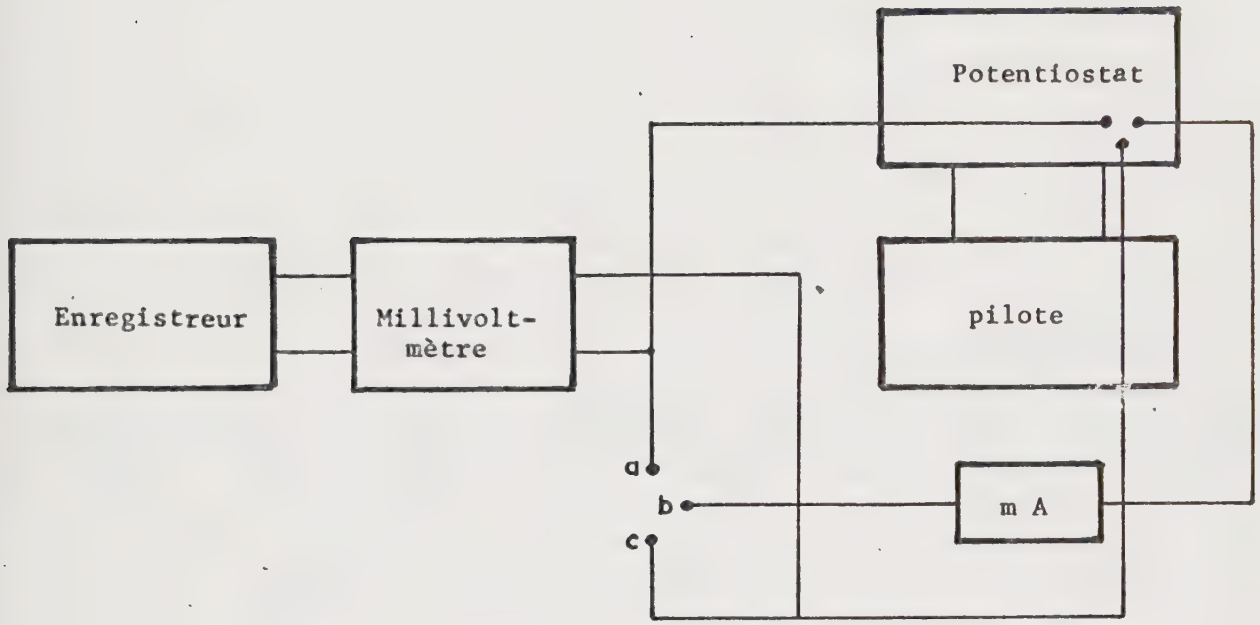


FIGURE 19 - Montage potentiostatique pour le tracé des courbes i = f (E)

a - Electrode de référence
b - Electrode auxiliaire
c - Electrode de travail

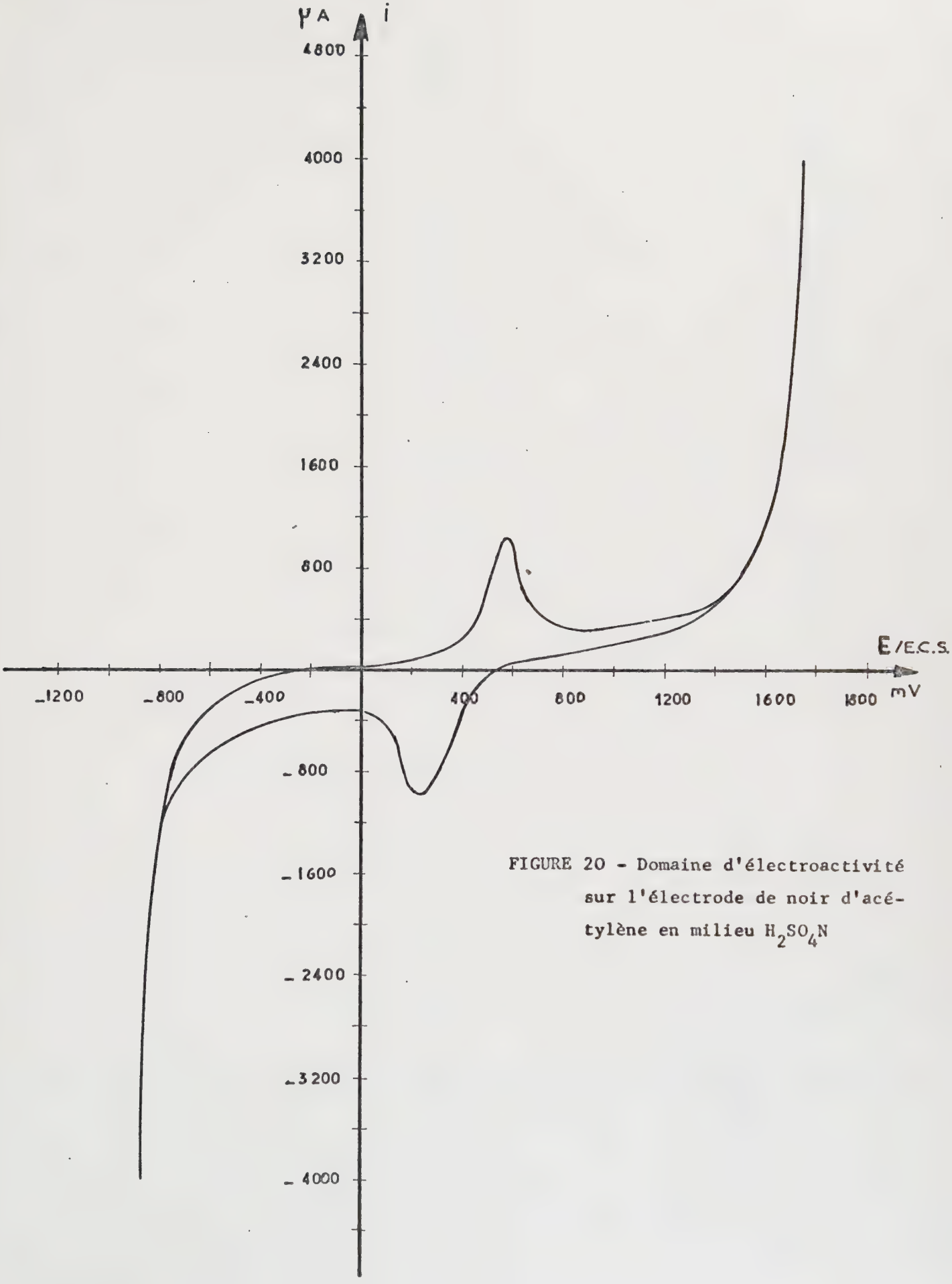


FIGURE 20 - Domaine d'électroactivité sur l'électrode de noir d'acétylène en milieu H_2SO_4N

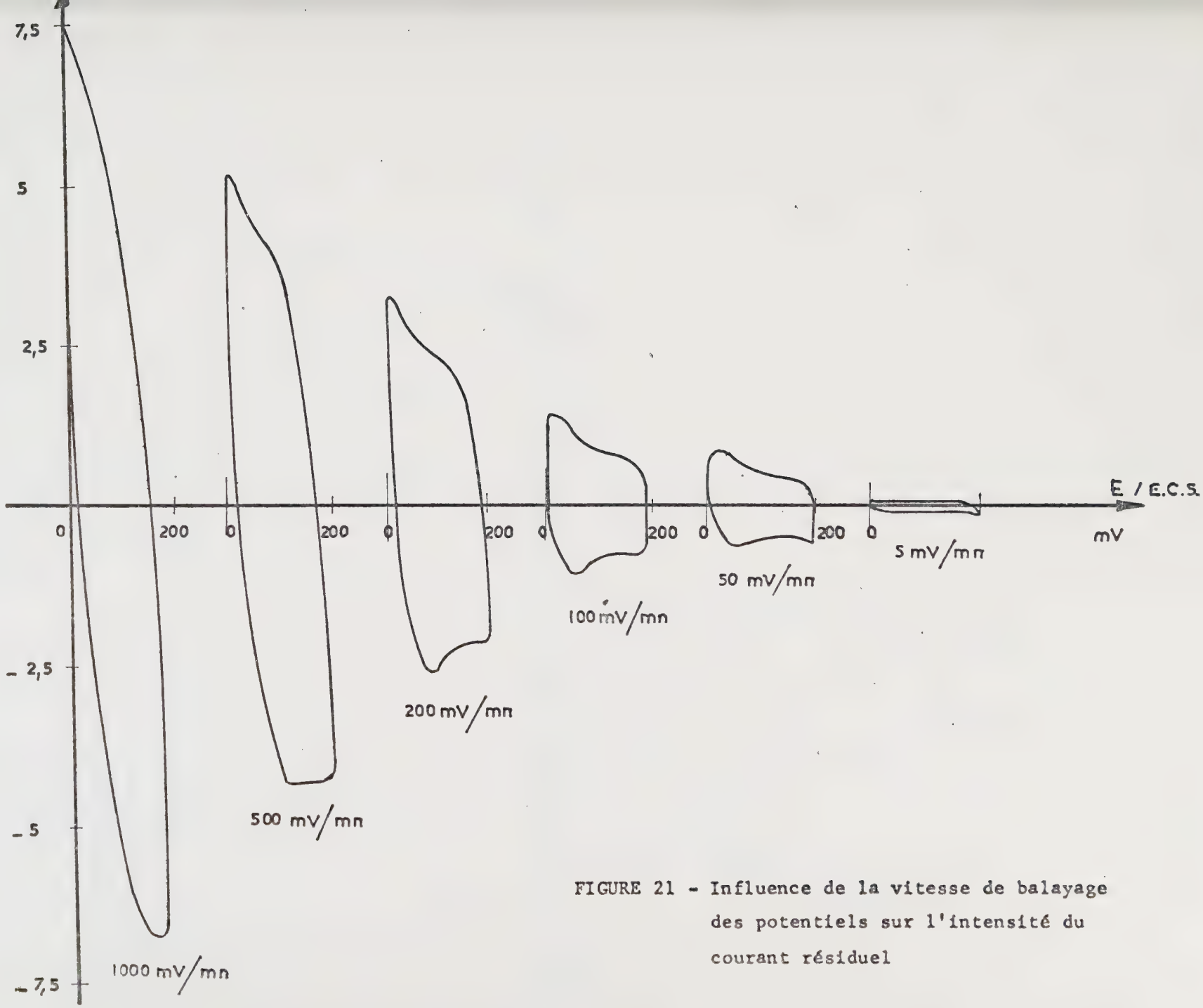


FIGURE 21 - Influence de la vitesse de balayage des potentiels sur l'intensité du courant résiduel

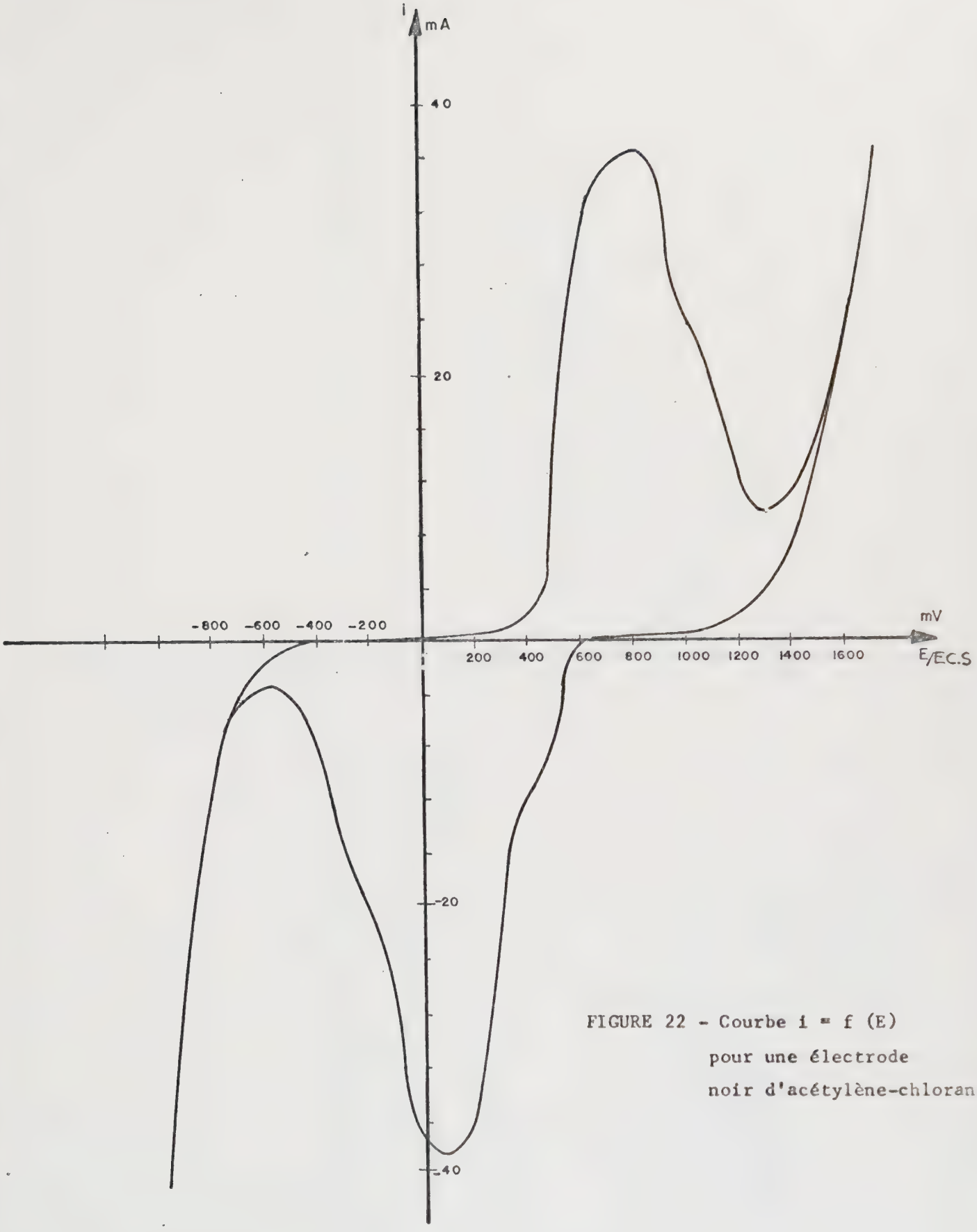


FIGURE 22 - Courbe i = f (E)
pour une électrode
noir d'acétylène-chlorani

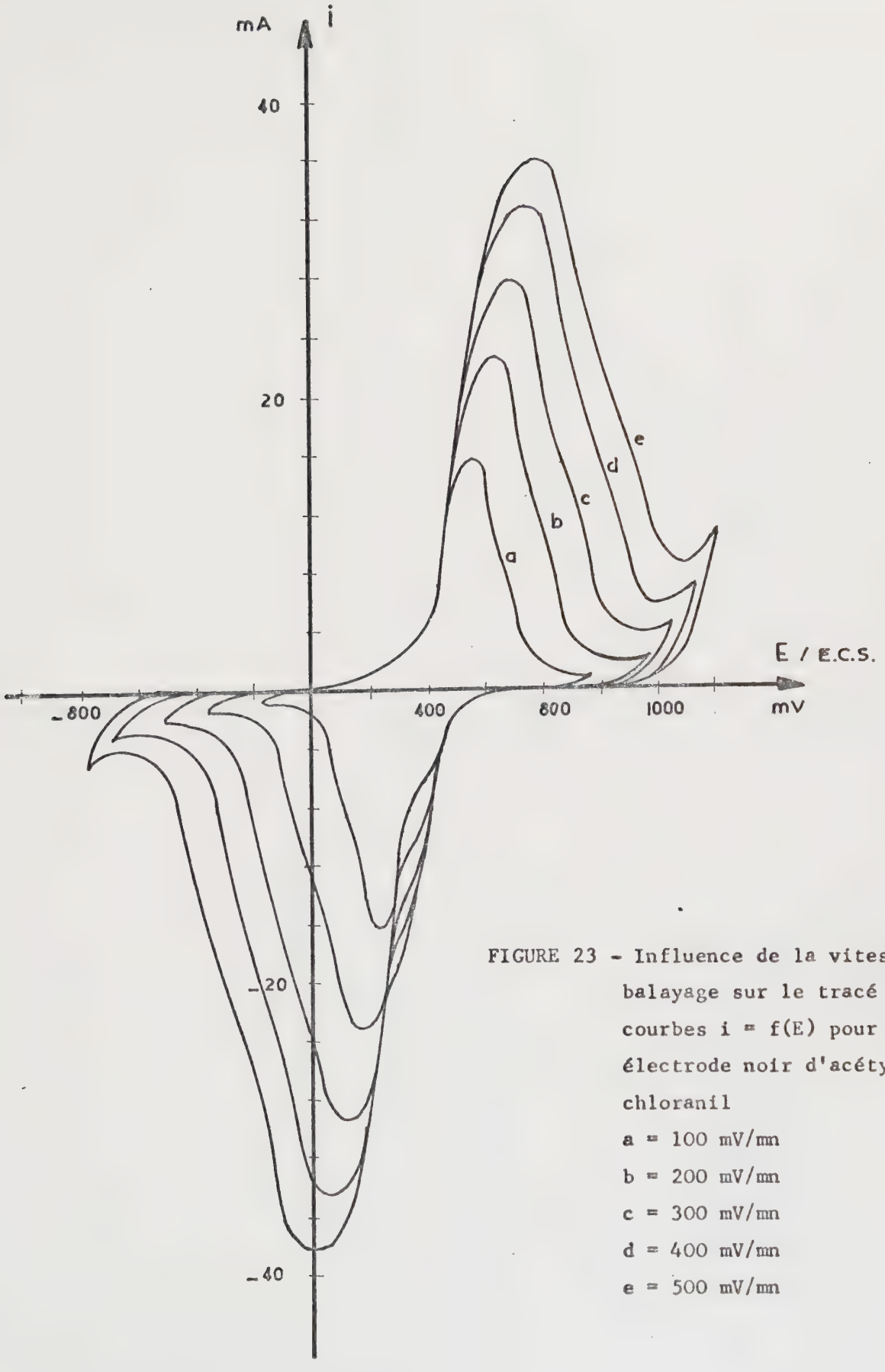


FIGURE 23 - Influence de la vitesse de balayage sur le tracé des courbes i = f(E) pour une électrode noir d'acétylène-chloranil

a = 100 mV/mn

b = 200 mV/mn

c = 300 mV/mn

d = 400 mV/mn

e = 500 mV/mn

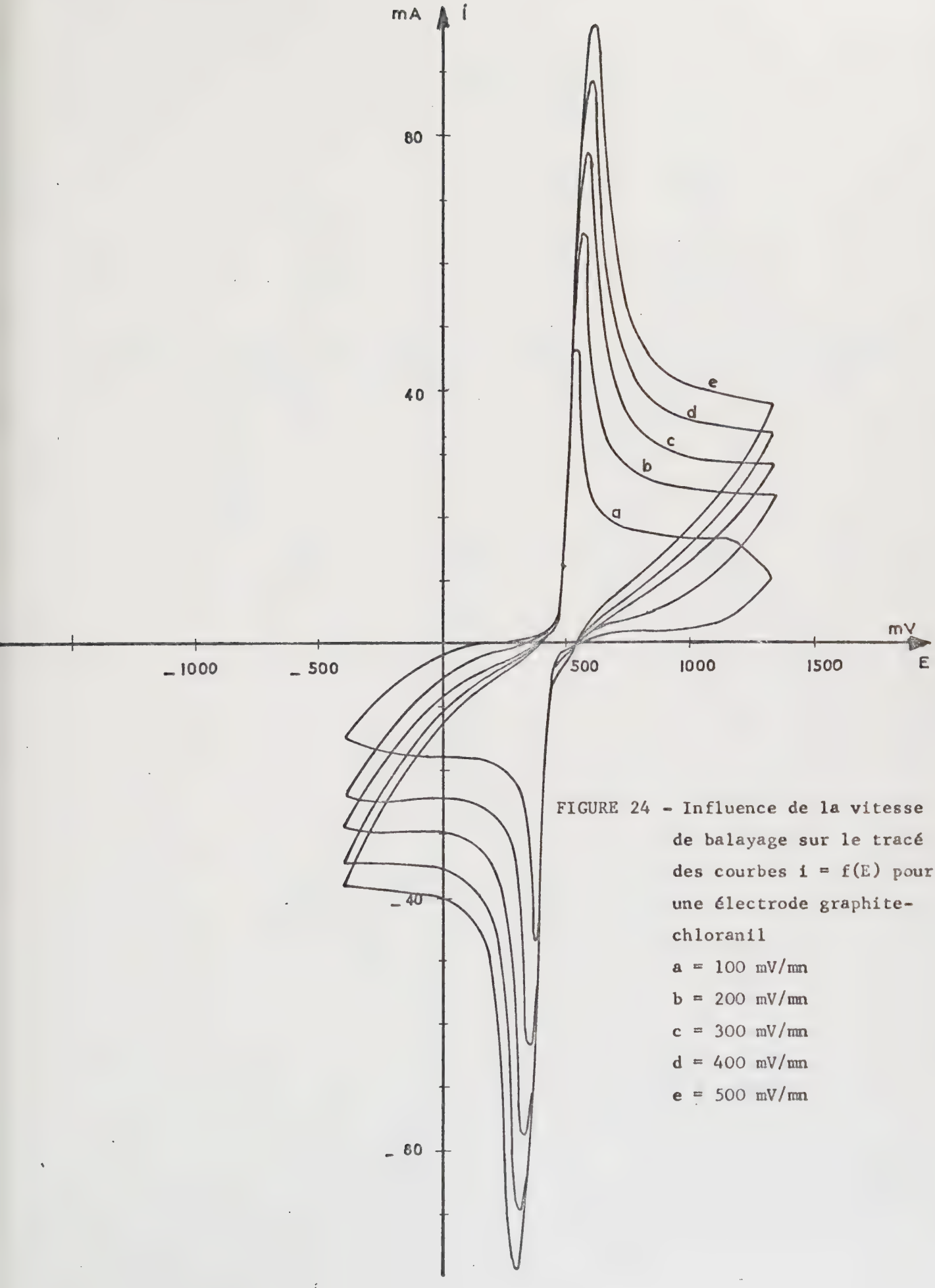


FIGURE 24 - Influence de la vitesse de balayage sur le tracé des courbes i = f(E) pour une électrode graphite-chloranil

a = 100 mV/mn

b = 200 mV/mn

c = 300 mV/mn

d = 400 mV/mn

e = 500 mV/mn

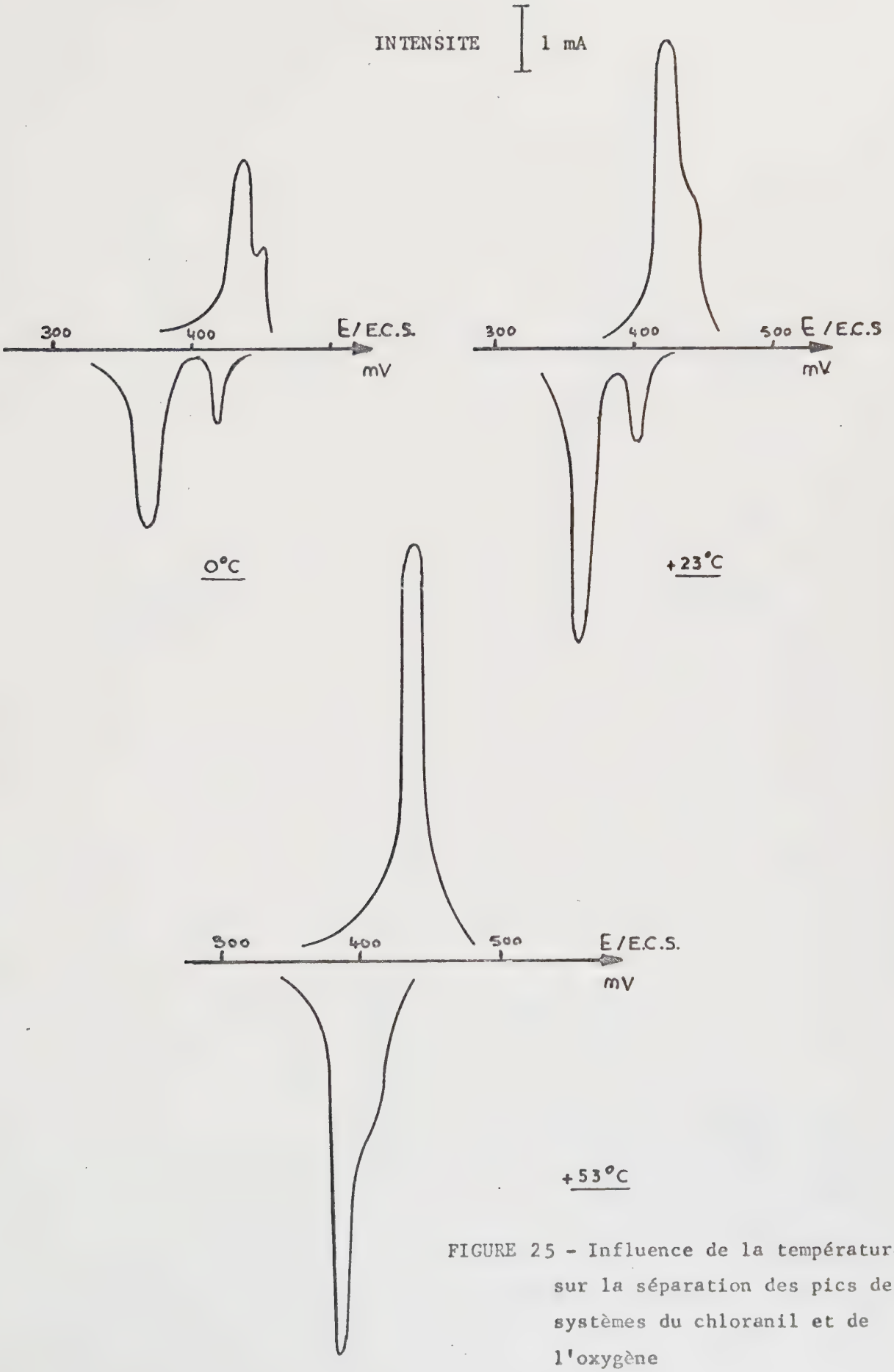


FIGURE 25 - Influence de la température sur la séparation des pics des systèmes du chloranil et de l'oxygène

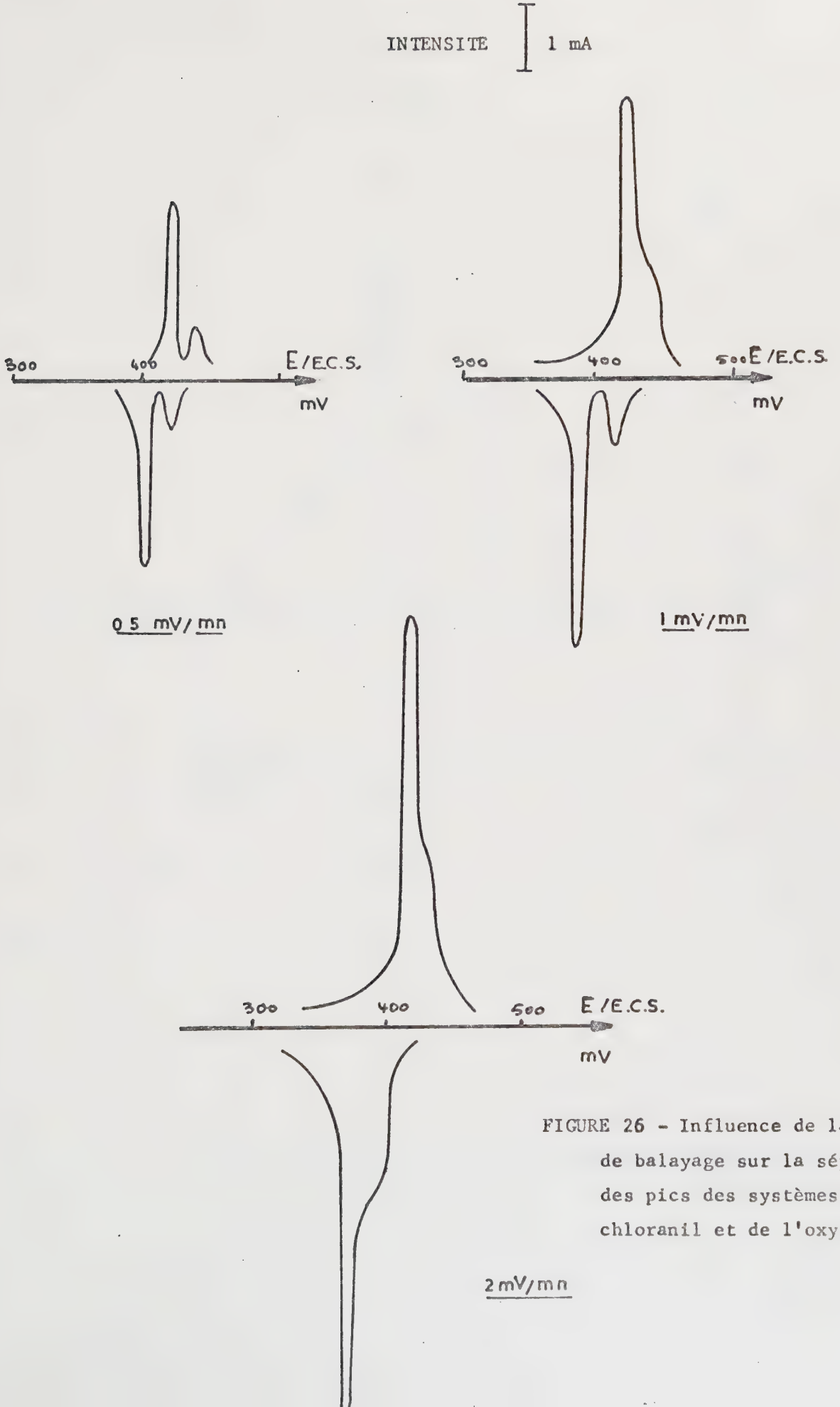


FIGURE 26 - Influence de la vitesse de balayage sur la séparation des pics des systèmes de chloranil et de l'oxygène

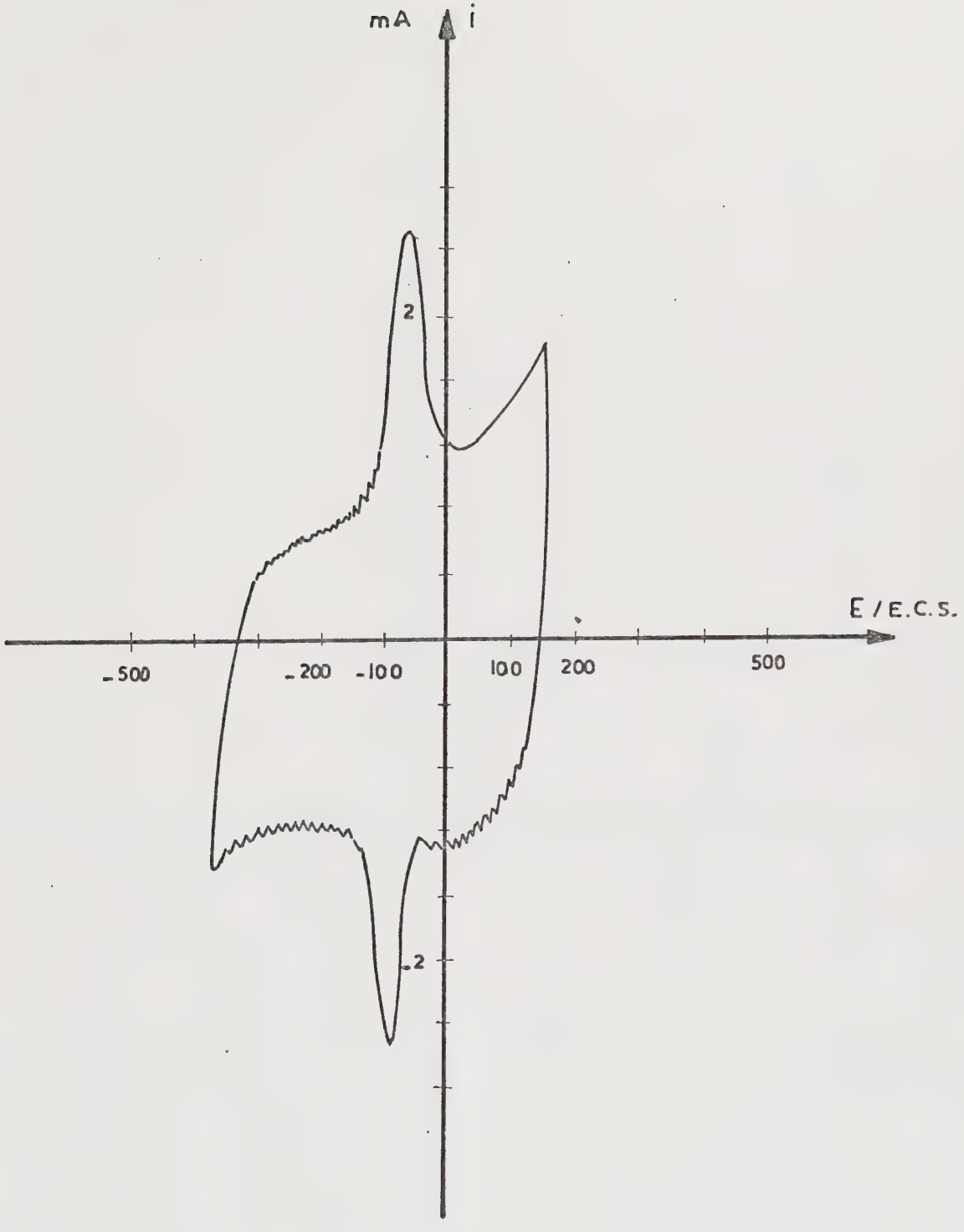


FIGURE 27 - Mise en évidence de traces d'anthraquinone

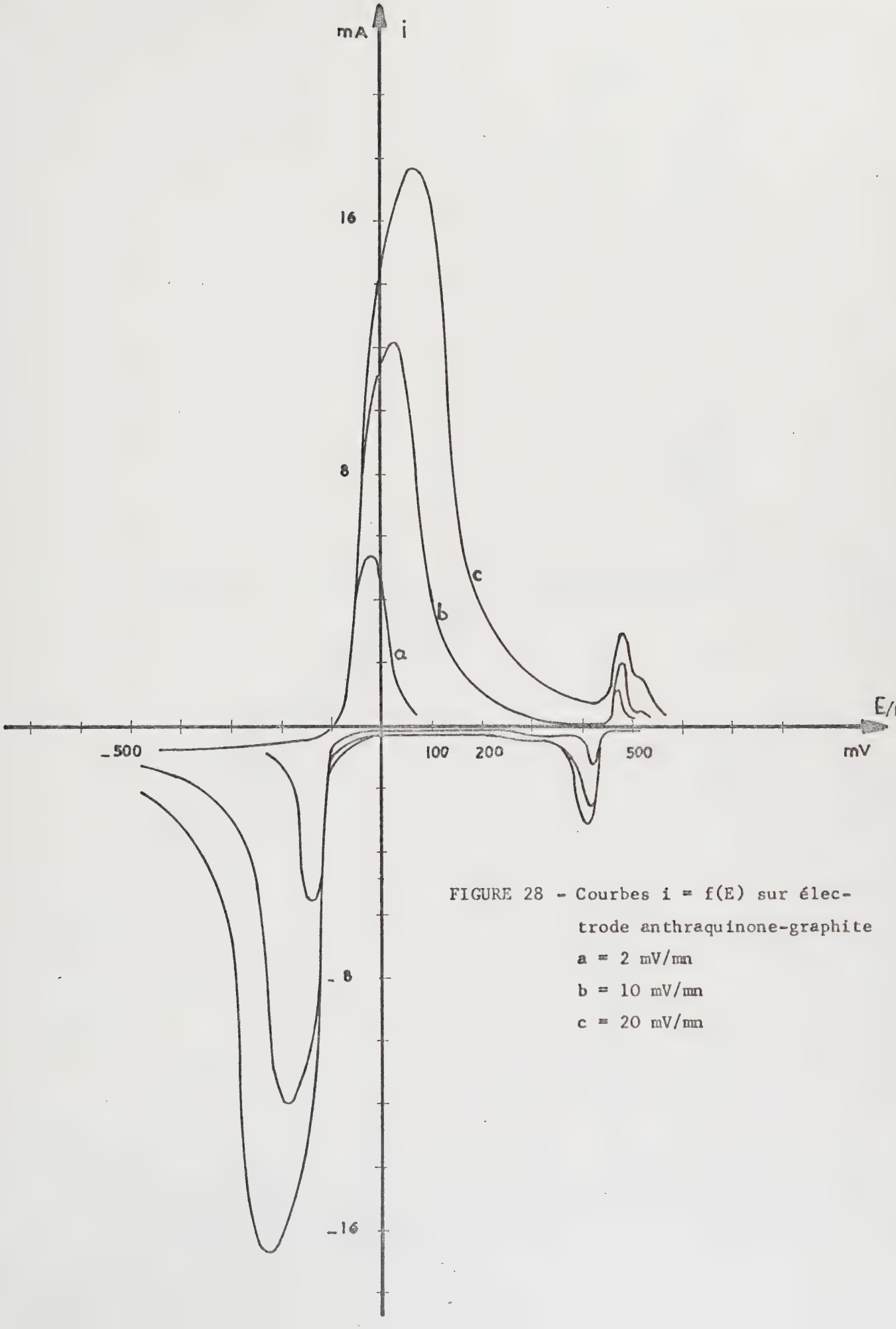


FIGURE 28 - Courbes i = f(E) sur électrode anthraquinone-graphite

a = 2 mV/mn

b = 10 mV/mn

c = 20 mV/mn

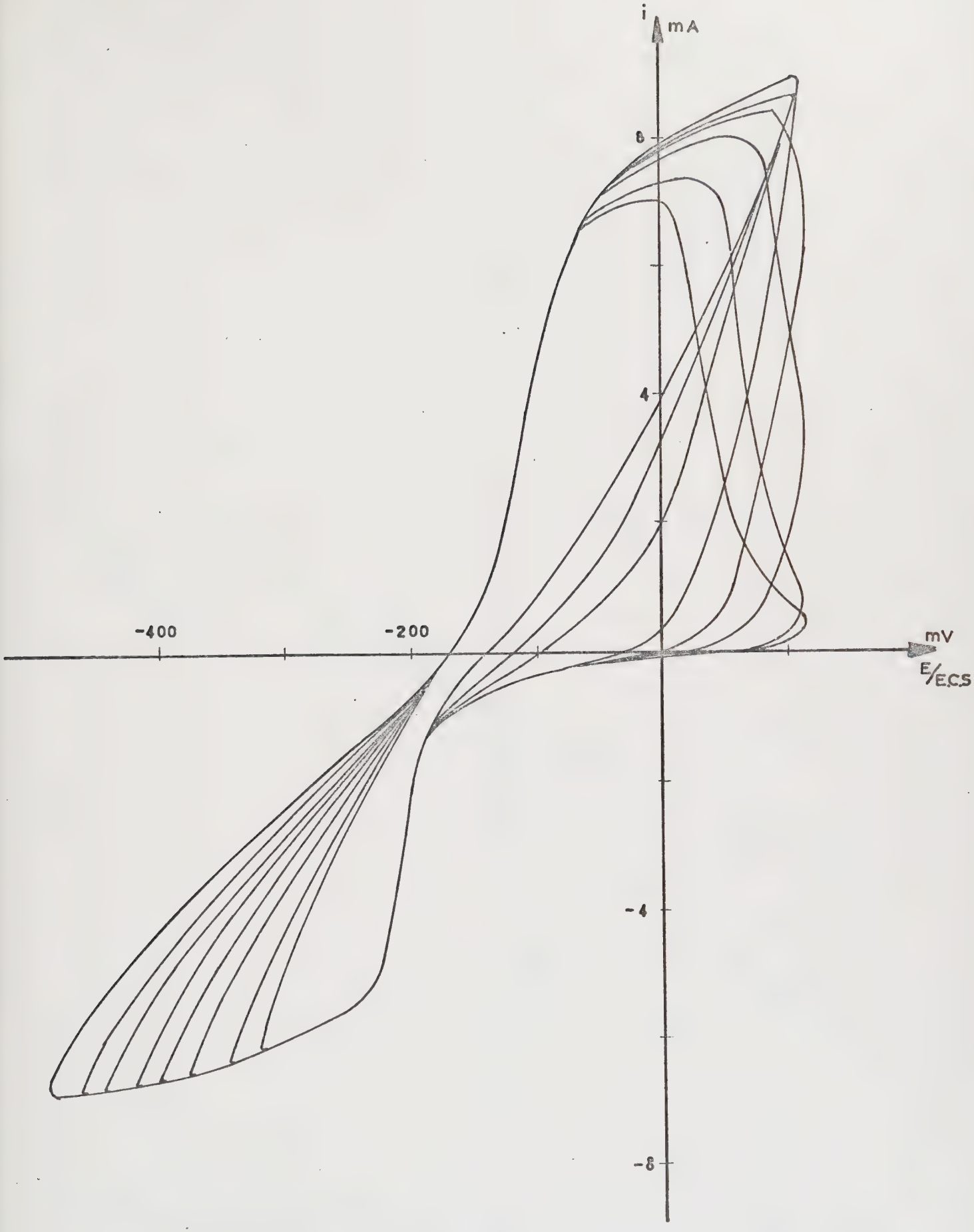


FIGURE 29 - Influence des pourcentages de formes oxydée et réduite dans l'électrode sur le potentiel à intensité nulle. Borne positive fixe et borne négative fluctuante

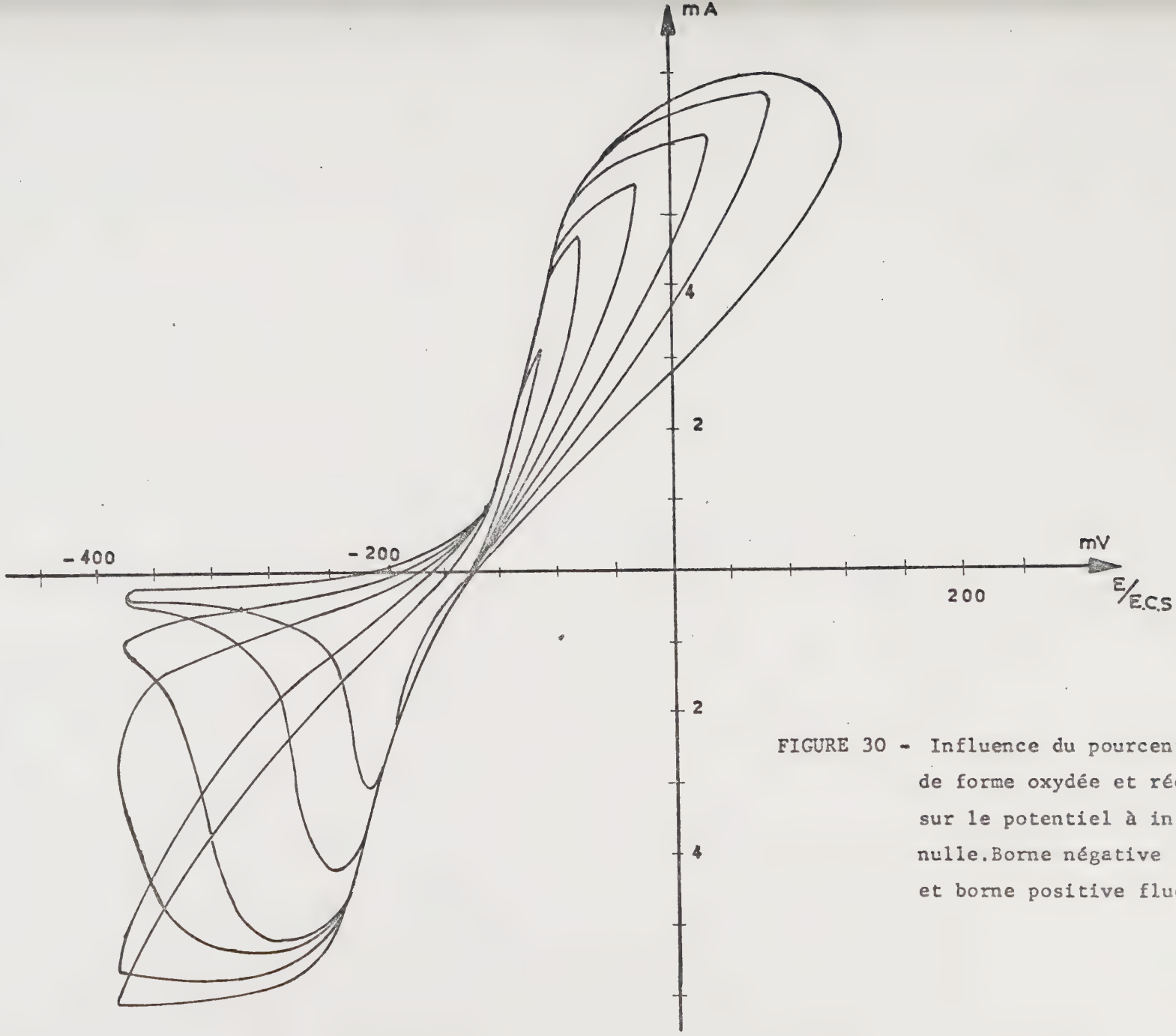


FIGURE 30 - Influence du pourcentage de forme oxydée et réduite sur le potentiel à intensité nulle. Borne négative fixe et borne positive fluctuante

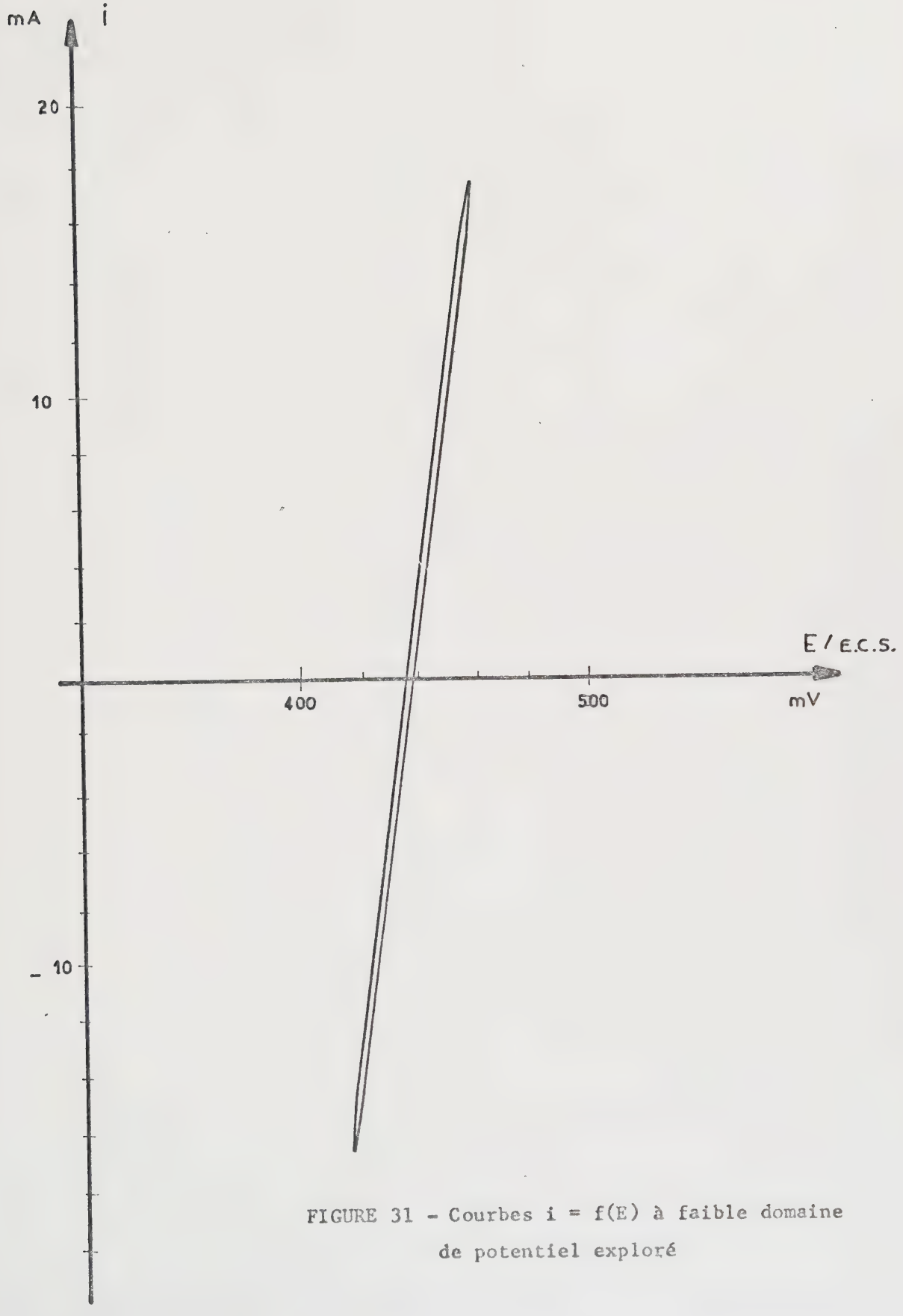


FIGURE 31 - Courbes i = f(E) à faible domaine de potentiel exploré

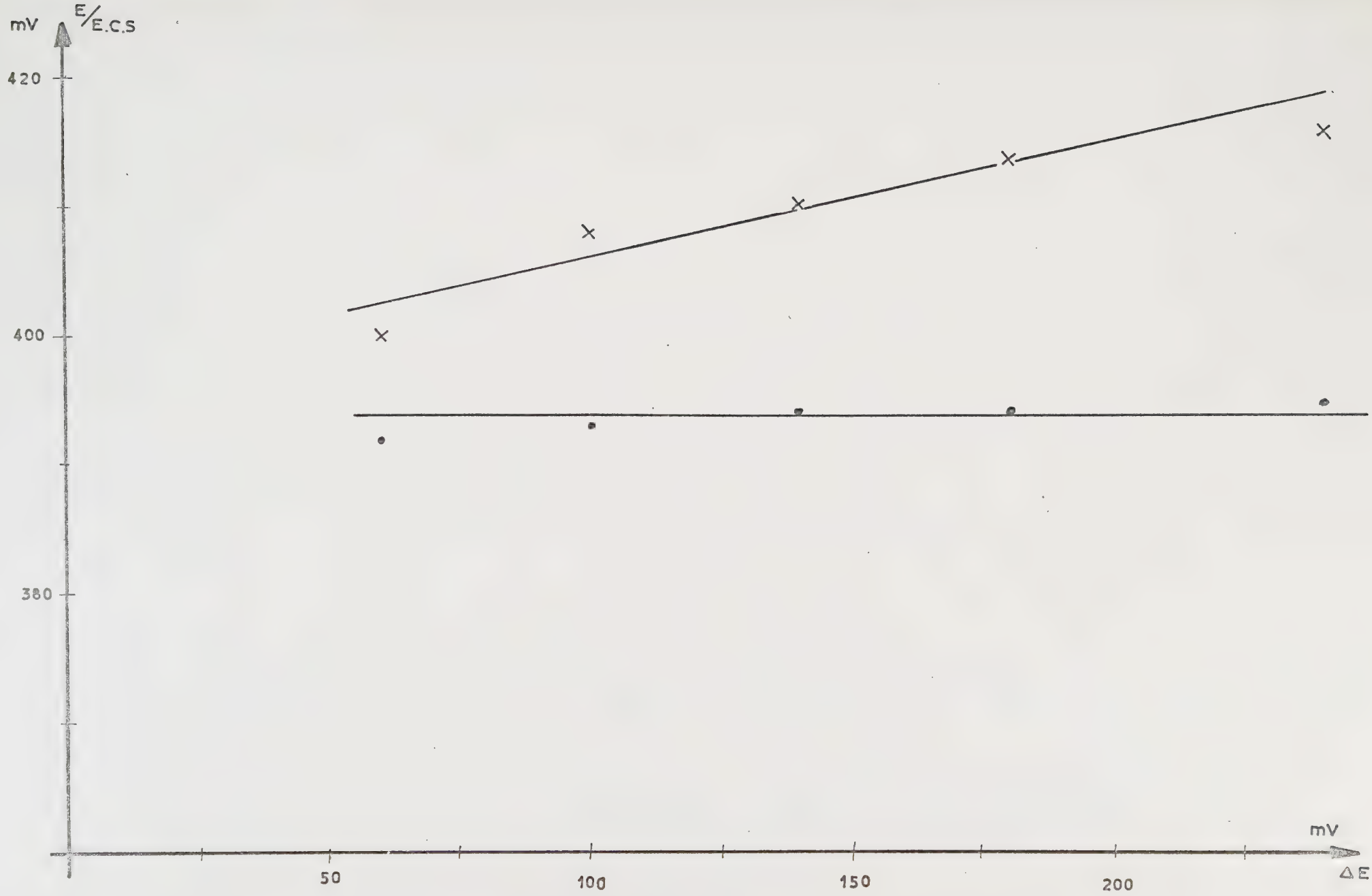


FIGURE 32 - Potentiel à courant nul pour des domaines de potentiel exploré variables

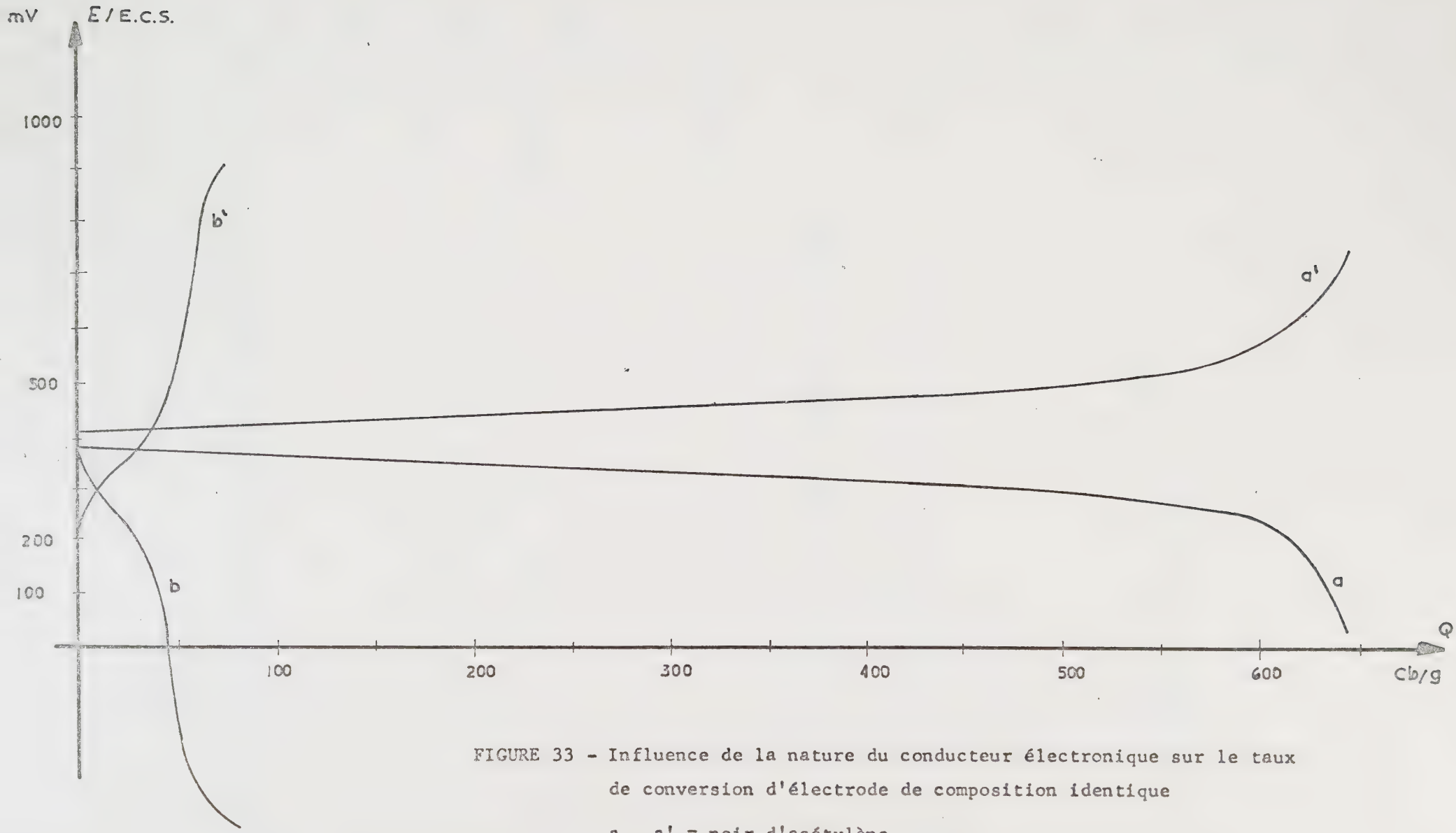
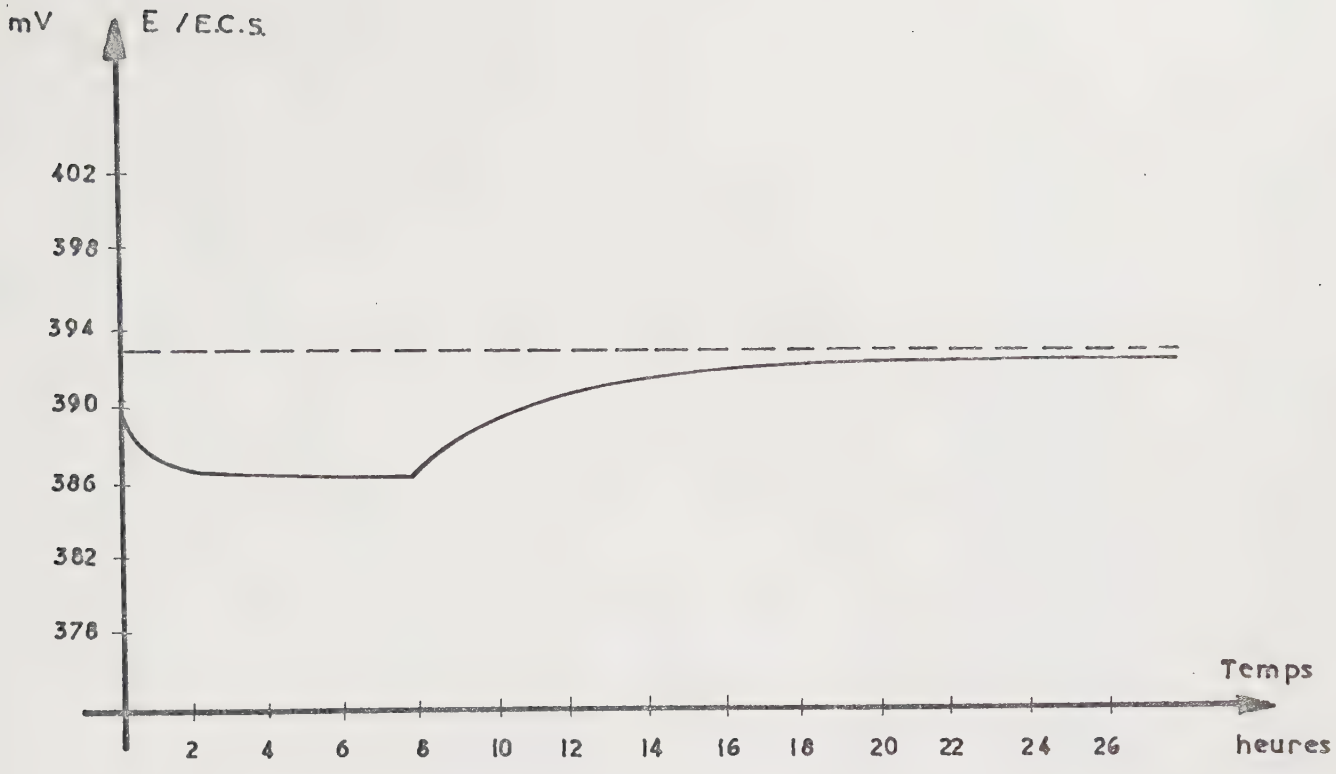


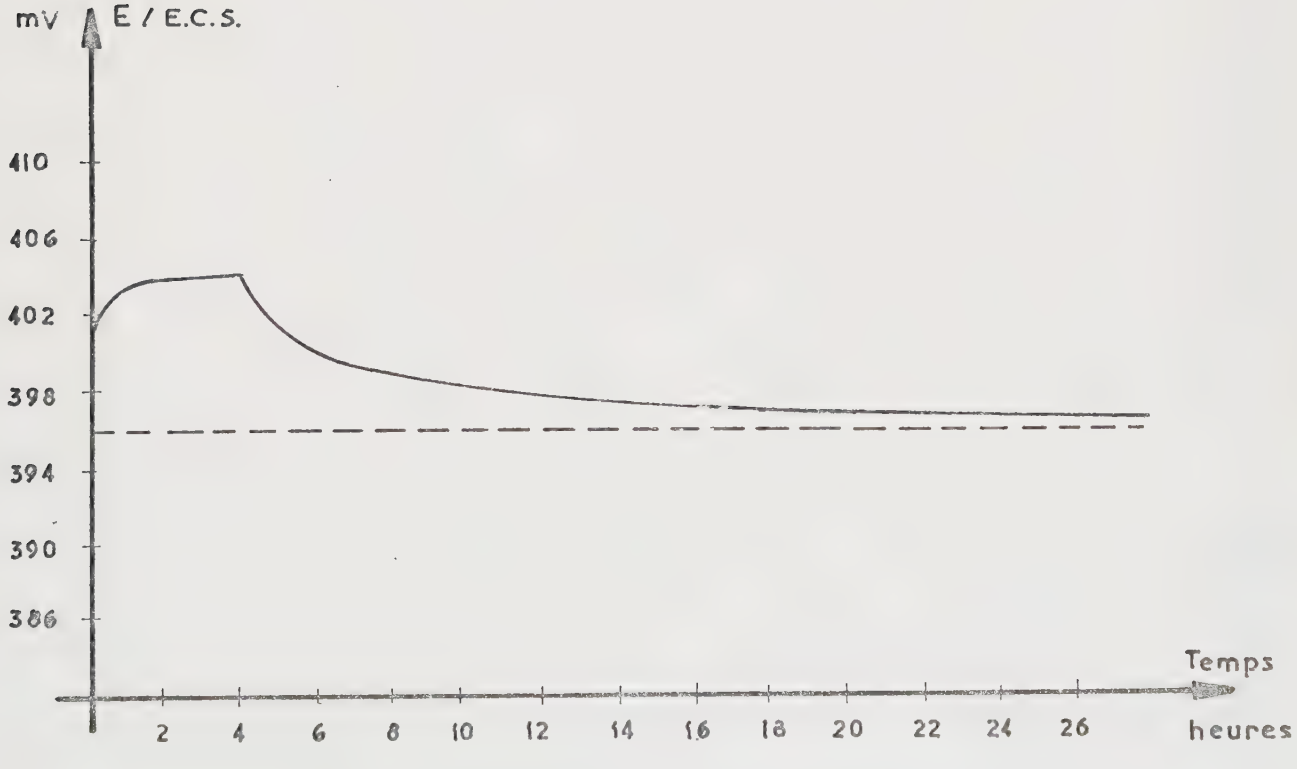
FIGURE 33 - Influence de la nature du conducteur électronique sur le taux de conversion d'électrode de composition identique

a - a' = noir d'acétylène

b - b' = graphite



Potentiel déterminé à l'issue de la réduction



Potentiel déterminé à l'issue de l'oxydation

FIGURE 34

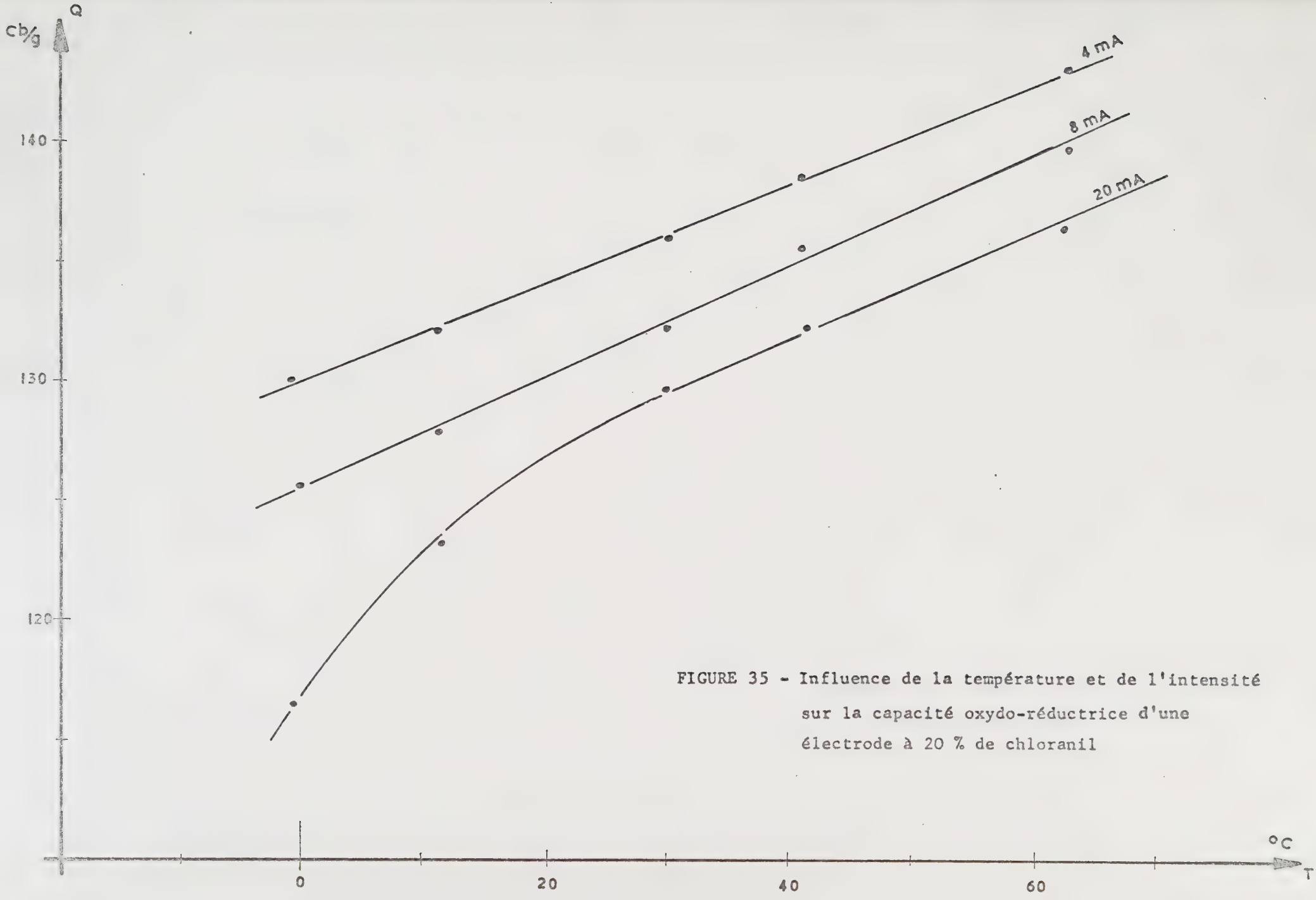


FIGURE 35 - Influence de la température et de l'intensité sur la capacité oxydo-réductrice d'une électrode à 20 % de chloranil

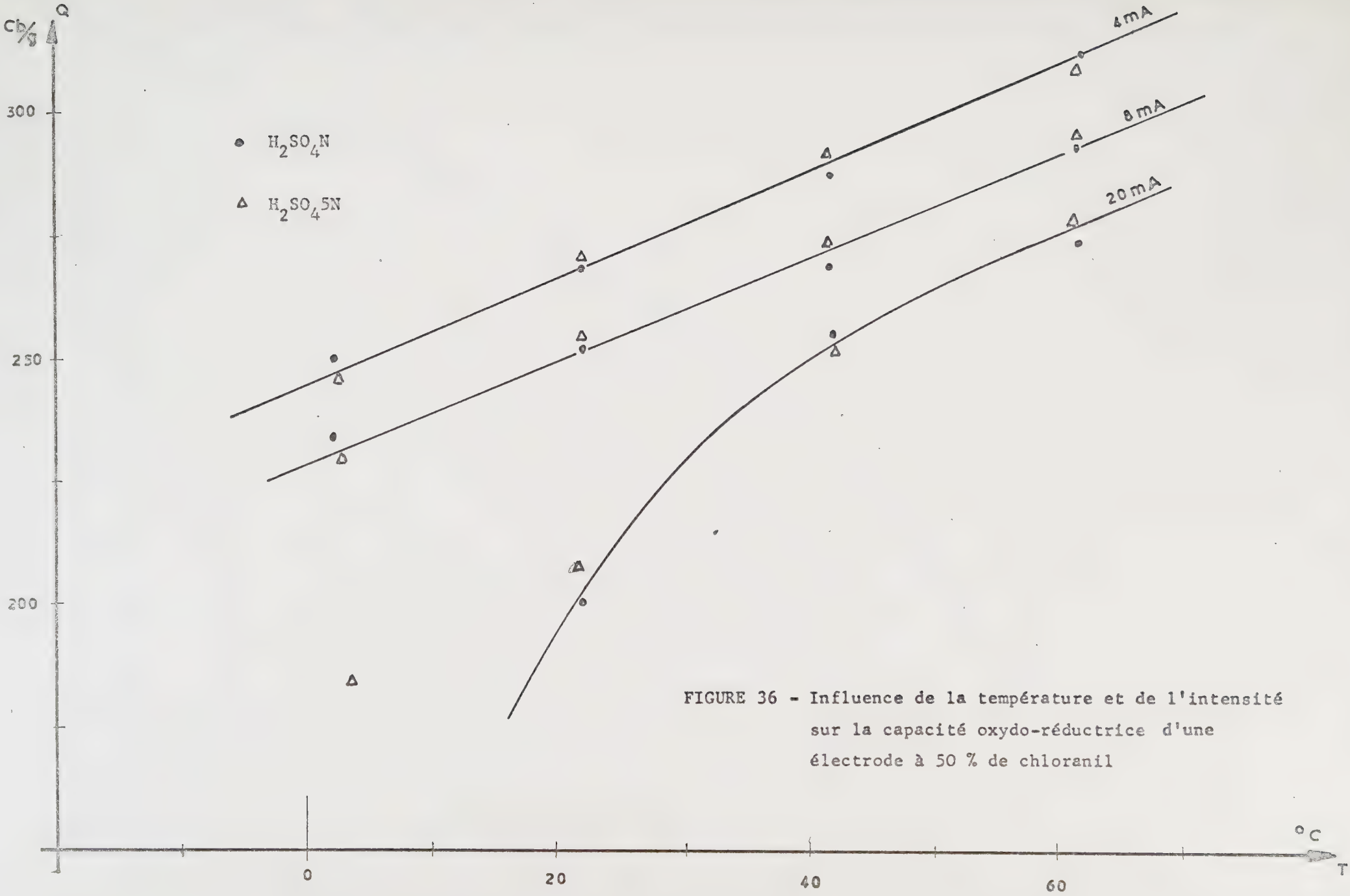


FIGURE 36 - Influence de la température et de l'intensité sur la capacité oxydo-réductrice d'une électrode à 50 % de chloranil

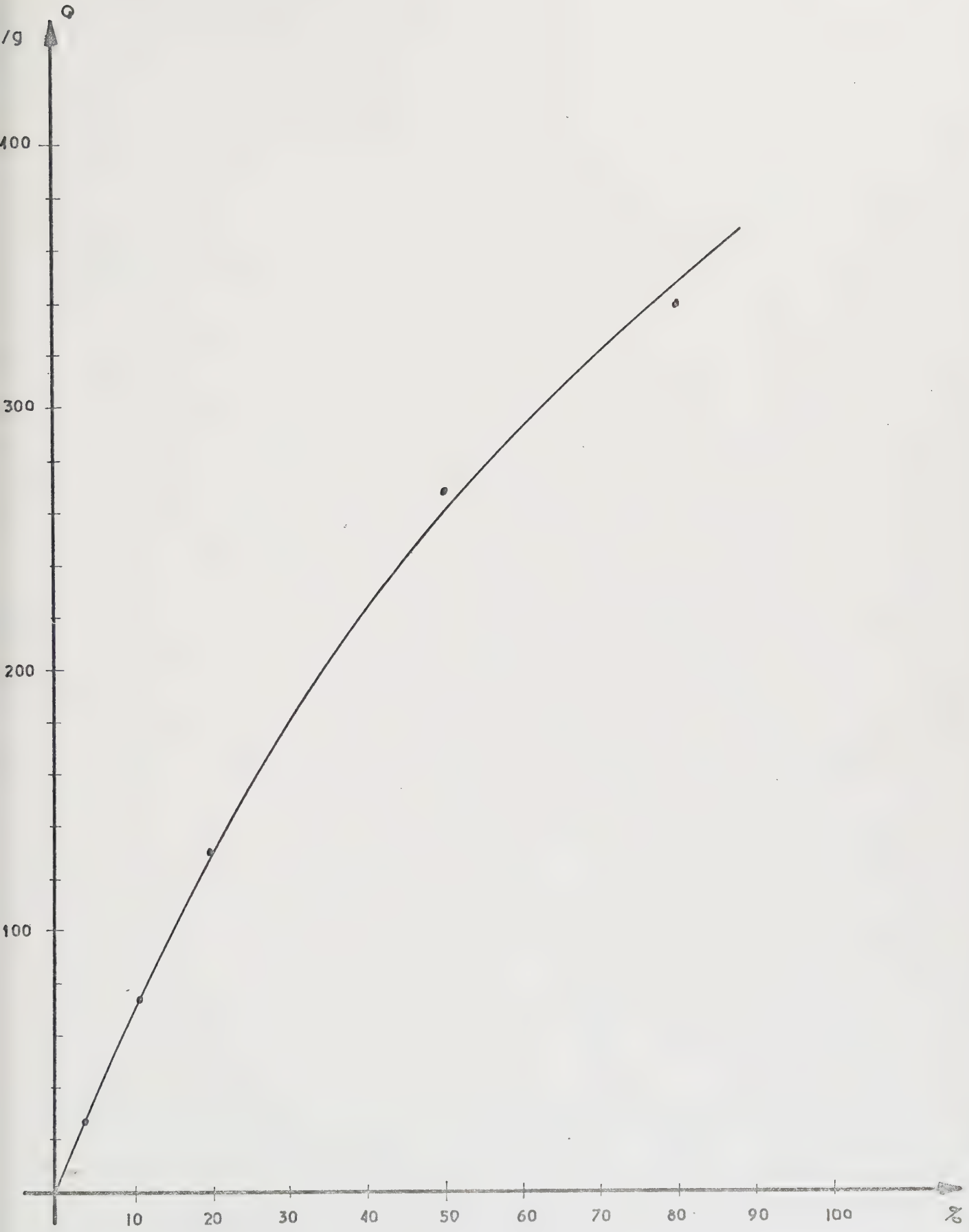


FIGURE 37 - Capacité de l'électrode à 4 mA en fonction du pourcentage de matière active

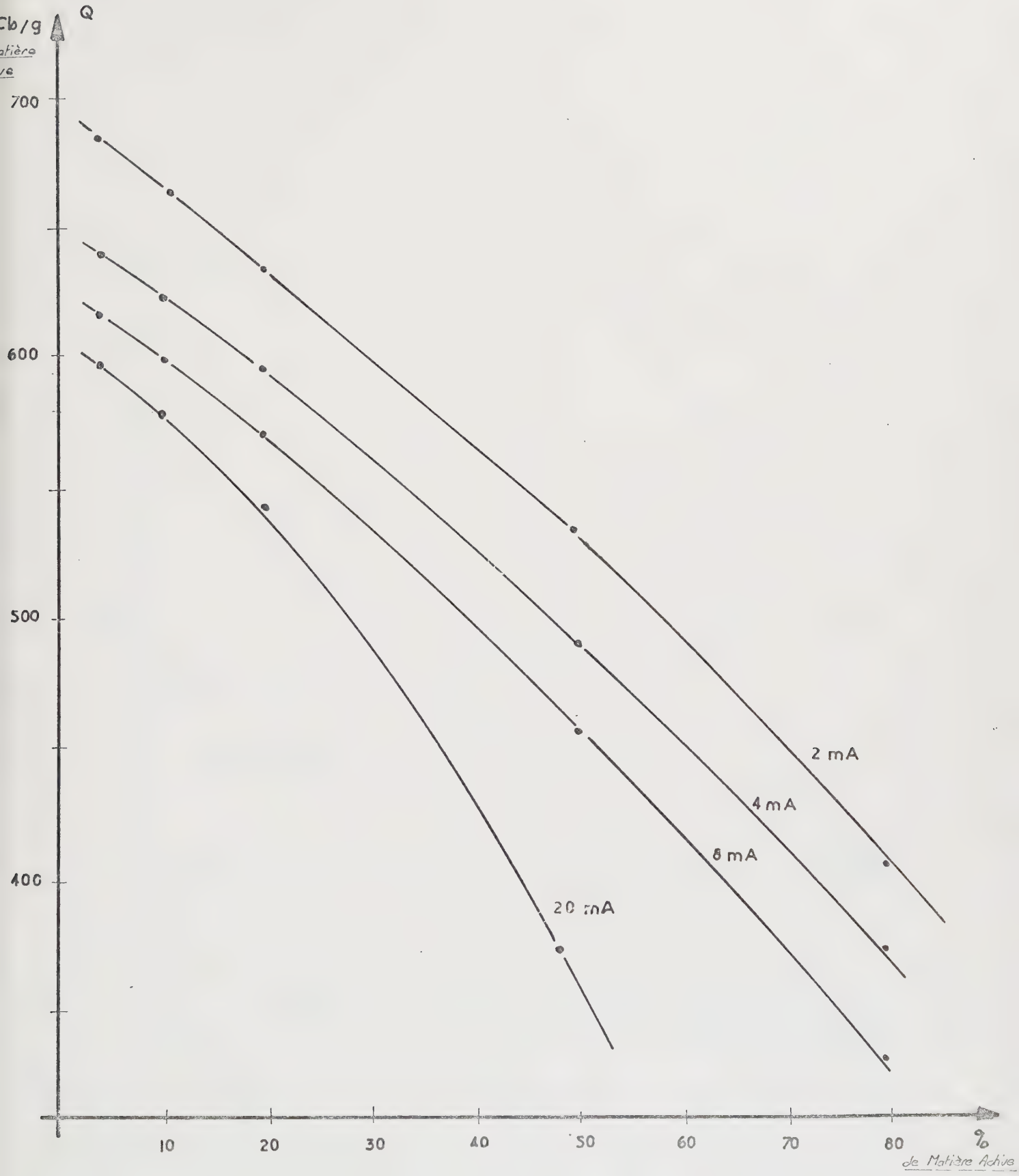


FIGURE 38 - Influence de la constitution de l'électrode sur le taux de conversion du chloranil pour différentes intensités

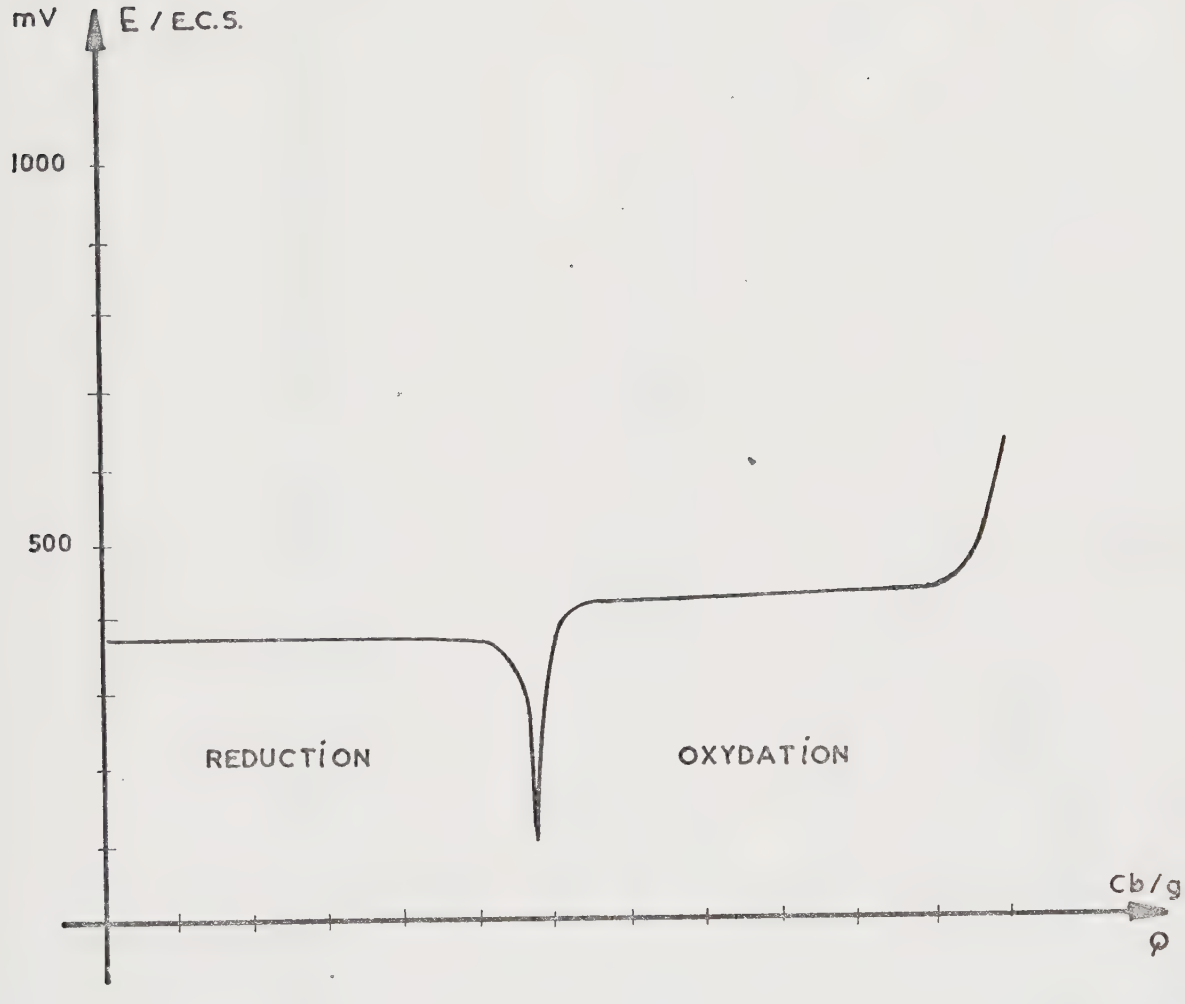


FIGURE 39 - Variation du potentiel pris par l'électrode au cours d'un cycle de charge et de décharge

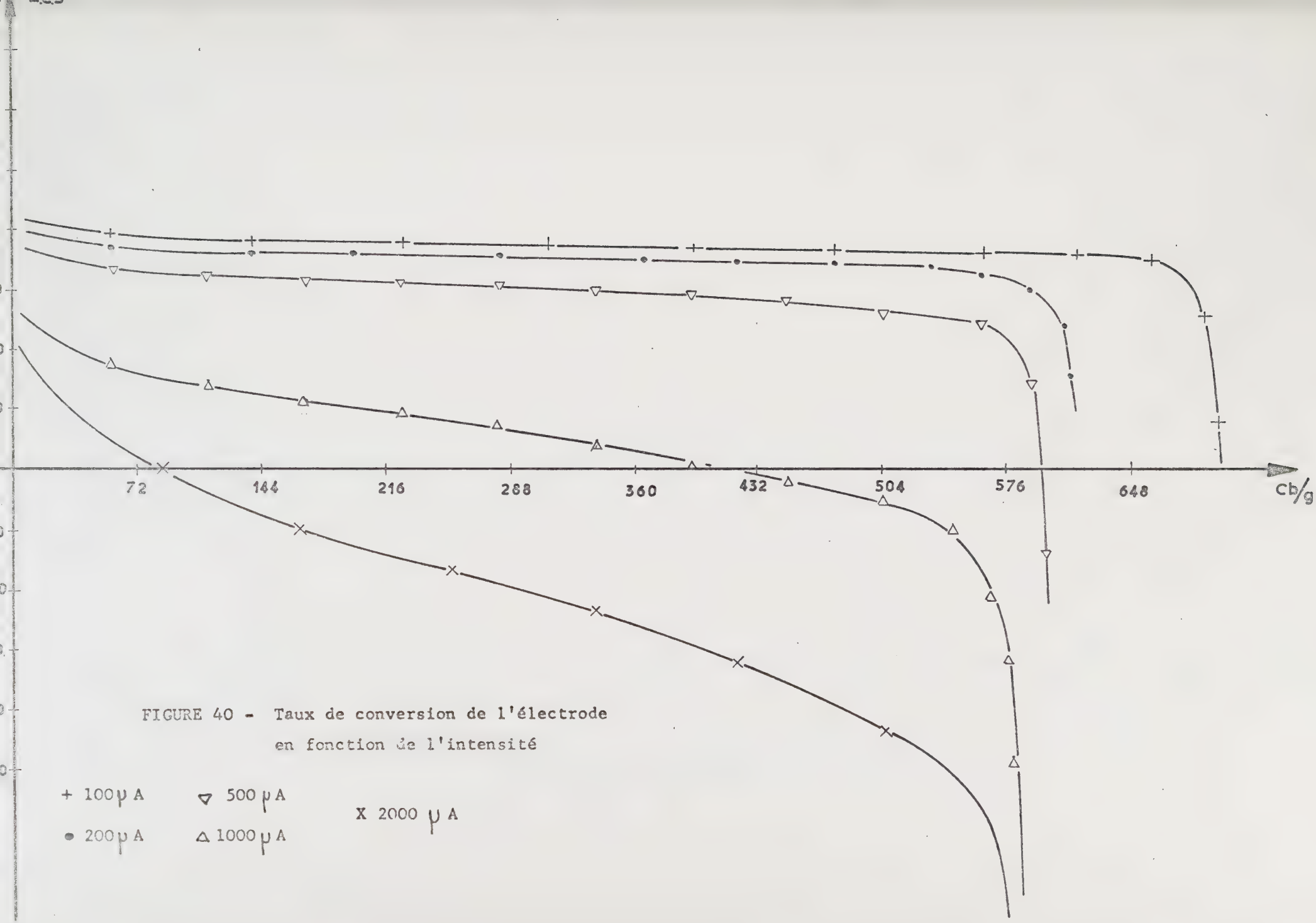


FIGURE 40 - Taux de conversion de l'électrode en fonction de l'intensité

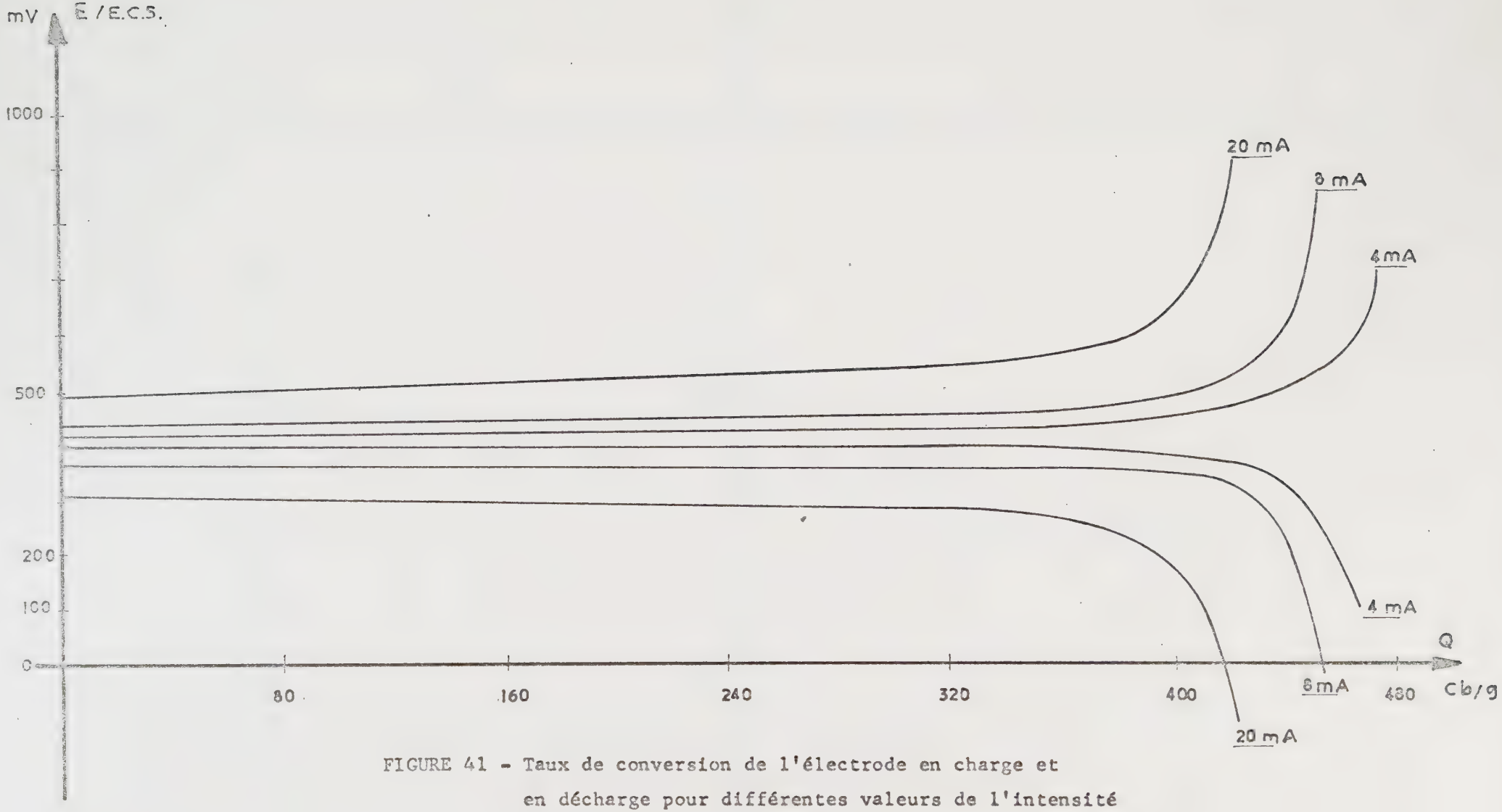


FIGURE 41 - Taux de conversion de l'électrode en charge et en décharge pour différentes valeurs de l'intensité

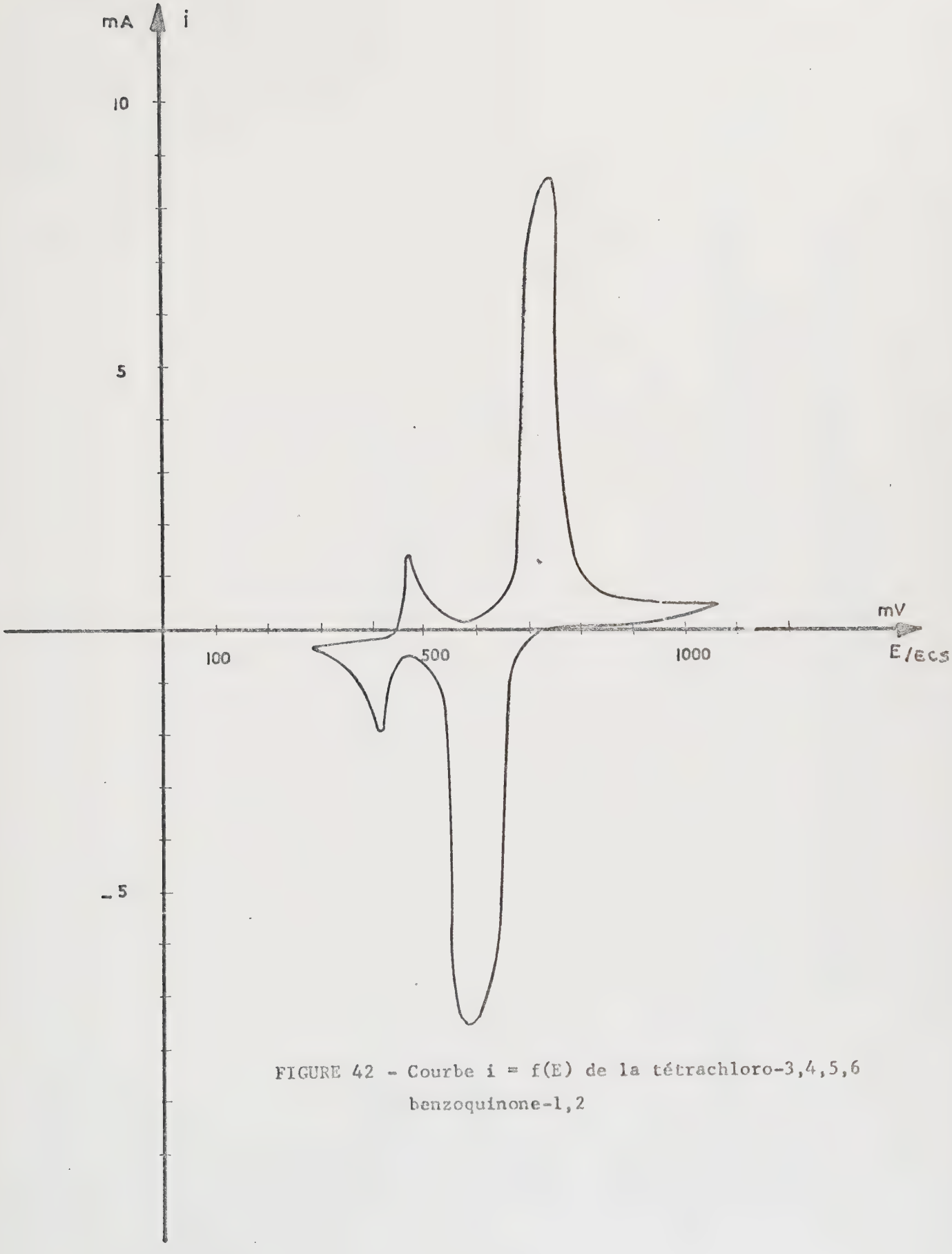


FIGURE 42 - Courbe i = f(E) de la tétrachloro-3,4,5,6 benzoquinone-1,2

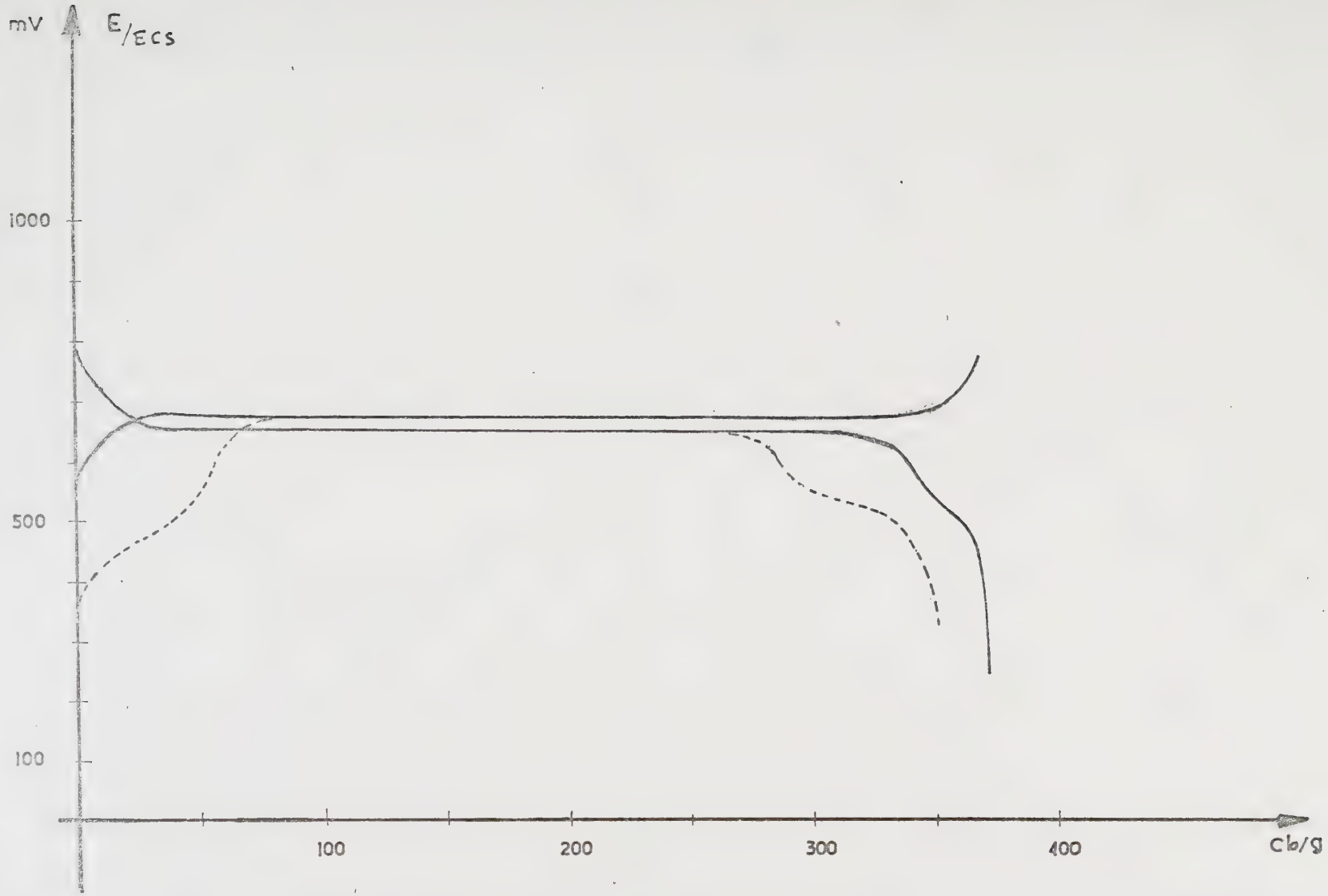


FIGURE 43 - Taux de conversion de l'électrode contenant de la tétra-chloro-3,4,5,6 benzoquinone-1,2

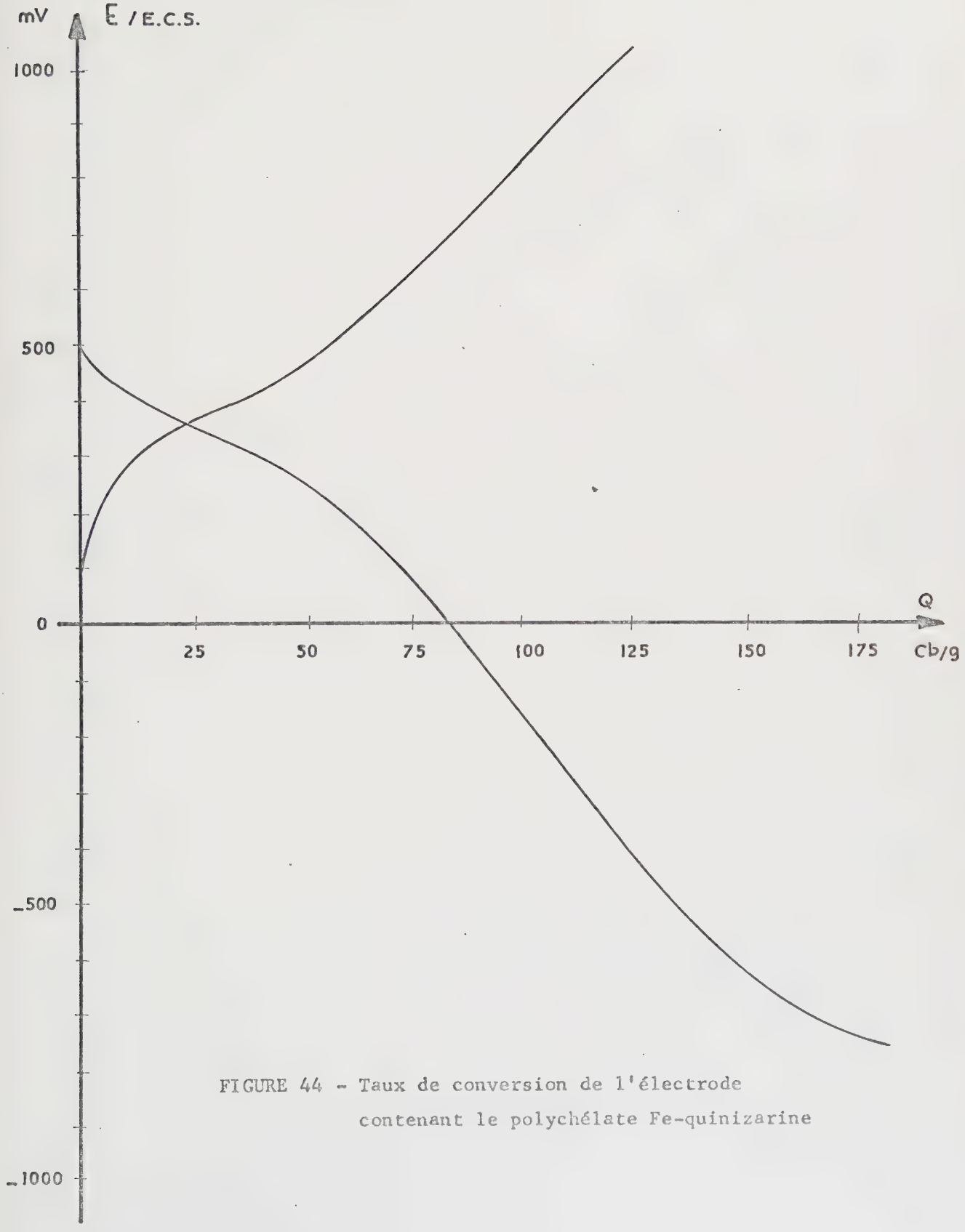


FIGURE 44 - Taux de conversion de l'électrode contenant le polychélate Fe-quinizarine

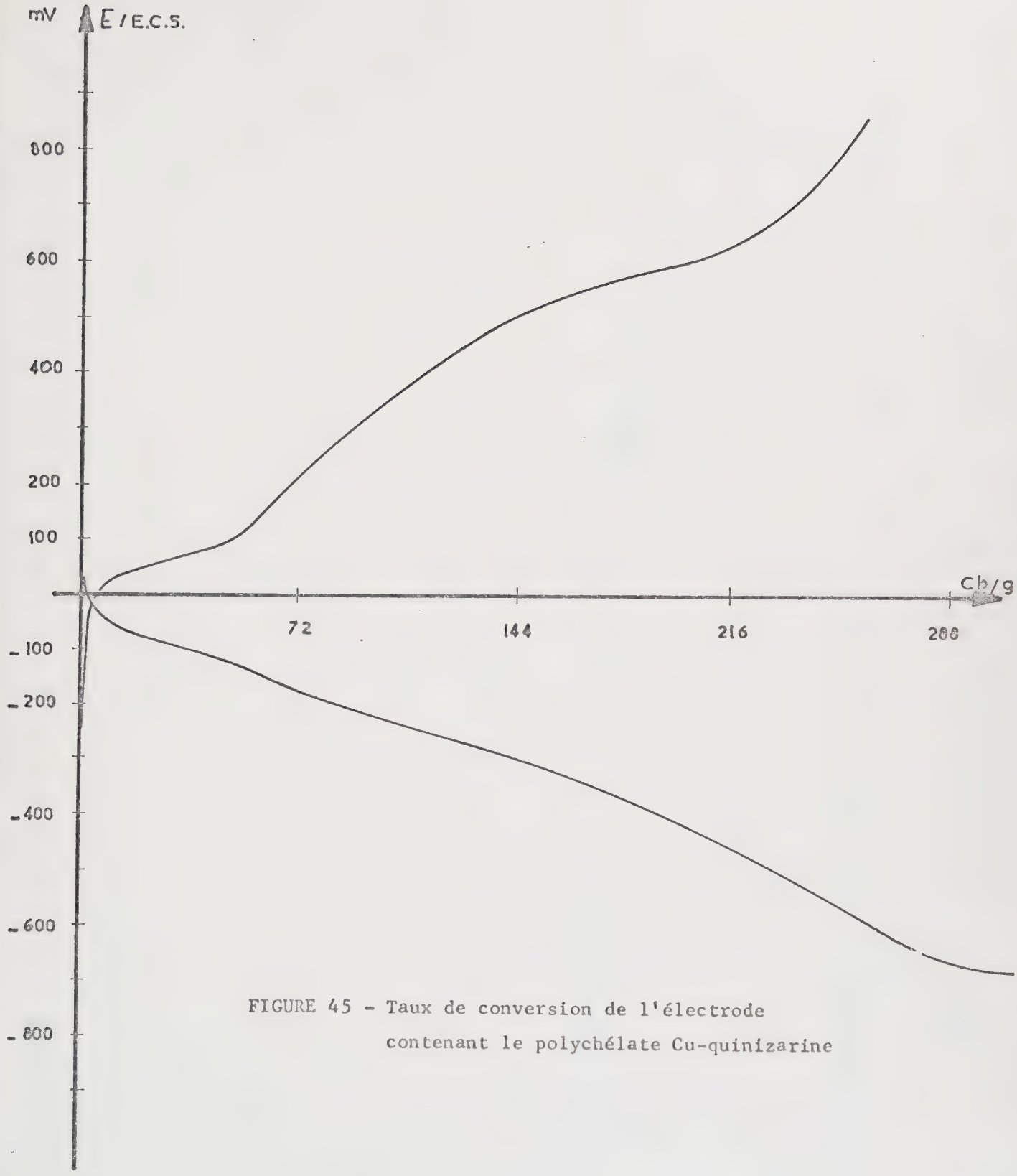


FIGURE 45 - Taux de conversion de l'électrode contenant le polychélate Cu-quinizarine

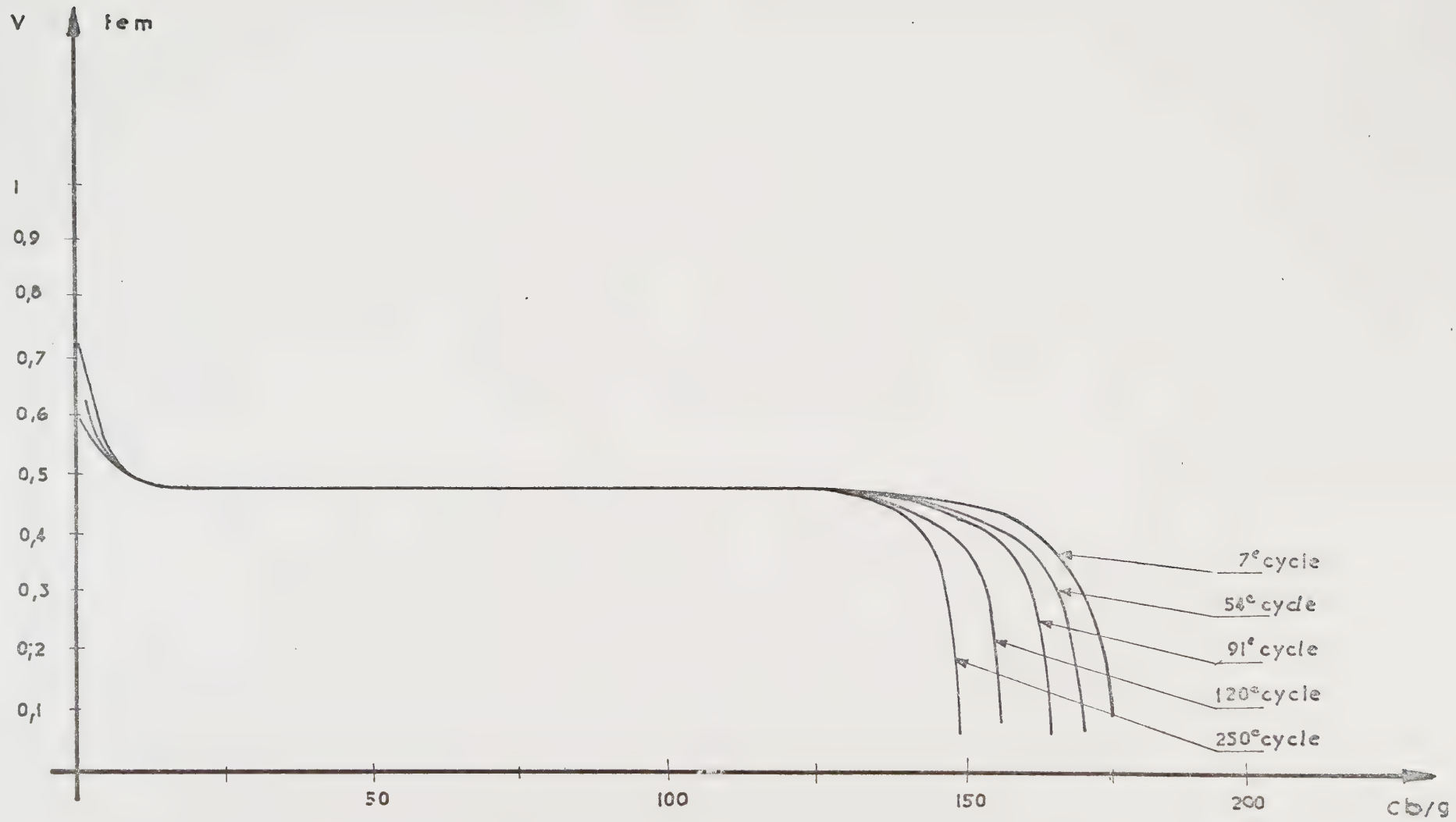


FIGURE 46 - Caractéristiques de fonctionnement d'un accumulateur chloranil-anthraquinone d'après P. BLUM et R. VIC